

Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Obor: Řízení jakosti

**Vybrané užitkové vlastnosti fluorescenčních
materiálů**
Selected utility features of fluorescent materials

Janka Džáčovská

KTM

522

Vedúci práce: Ing. Martina Víková

Počet strán textu: 79

Počet obrázků: 29

Počet tabuliek: 4

Počet grafov: 19

Počet příloh: 1

ZADANIE

Prehlásenie

Bola som oboznámená s tým, že na túto diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb. o autorskom práve, hlavne § 60 – školné dielo.

Beriem na vedomie, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mojich autorských práv užitím mojej diplomovej práce pre vnútornú potrebu TUL.

Ak bude táto diplomová práca použitá alebo jej bude poskytnutá licencia k využitiu, som si vedomá povinnosti informovať o tejto skutočnosti TUL; v tomto prípade má TUL právo odo mňa požadovať úhradu nákladov, ktorú vynaložila na vytvorenie diela, až do jej skutočnej výšky.

Diplomovú prácu som vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry a na základe konzultácií s uvedeným vedúcim diplomovej práce.

Dátum:

Podpis:

Pod'akovanie

Moje úprimné ďakujem patrí vedúcej diplomovej práce pani Ing. Martině Vikovej a konzultantovi pánu Doc. Ing. Michalovi Vikovi za ich cenné rady a pomoc pri písaní tejto diplomovej práce.

Ďalej by som chcela poďakovať predovšetkým svojej rodine za všestrannú podporu počas celej doby štúdia ako aj spolužiakom, priateľom a známym.

Abstrakt

Cieľom tejto práce je porovnanie súčasných noriem pre vybrané úžitkové vlastnosti a porovnanie metodík merania na dvoch rozličných doporučených prístrojoch.

Teoretická časť práce ponúka prehľad poznatkov v oblasti fluorescenčnej spektrofotometrie a fluorescenčných materiálov. V závere poskytuje výpis o vybraných hodnoteniach stálosti materiálu v praní a v otere. Ďalej v stručnosti popisuje prístroje využívané k meraniu fluorimetrie.

V experimentálnej časti je prehľad o testovaných materiáloch a použité experimentálne zariadenia potrebné pre uskutočnenie prvého cieľa práce. Druhý cieľ sa napája na tieto testy. Najprv je popísaná metodika merania na doporučených prístrojoch a potom nasleduje jednotlivé vyhodnocovanie. To je prevedené graficky aj štatisticky.

Abstract

The main target of this thesis is to compare new results of provided tests to already existing norms for chosen utility features as well as a comparison of methodics of measurements on two different devices.

Theoretical part provides a survey of knowledge in the area of fluorescent spectroscopy and fluorescent materials. In the end of theoretical part is a short transcript of devices used for measurement of fluorimetry.

In the experimental part there is a list of tested materials and devices used to achieve the first aim. Second target connects to the tests that were provided. As first the methodic of measurement on recommended devices is described and then individual plotting follows. It is provided graphically and statistically.

Kľúčové slová - Keywords

fluorescencia – fluorescence

luminiscencia – luminiscence

fluorimetria – fluorimetry

spektrofluorometer – spectrofluorometer

spectrofotometer – spectrophotometer

fluorescenční materiál – fluorescent materials

emisia - emission

pranie – washing

oter - abrasion

OBSAH

PREHLÁSENIE.....	3
POĎAKOVANIE.....	4
ABSTRAKT	5
KEÚČOVÉ SLOVÁ - KEYWORDS.....	6
OBSAH	7
ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	9
ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČASŤ.....	12
1. LUMINISCENCIA.....	12
1.1. DEFINÍCIA LUMINISCENCIE	12
1.2. POPIS JABLONSKÉHO DIAGRAMU.....	13
1.3. CHARAKTERISTIKY FLUORESCENCIE	15
1.4. ZÁKLADNÉ SPEKTRÁLNE CHARAKTERISTIKY.....	15
1.4.1. <i>Stokesov posuv a zákon zrkadlovej symetrie medzi absorpčným a fluorescenčným pásom</i>	<i>16</i>
1.5. VPLYV PROSTREDIA NA ABSORPČNÉ A EMISNÉ SPEKTRÁ.....	18
1.6. PRENOS EXCITAČNEJ ENERGIE	19
2 STÁLOSTI MATERIÁLU.....	20
2.1. STÁLOSTI FARBÍV A ICH HODNOTENIE	20
2.2. STÁLOSTI MATERIÁLU V OTERE	21
3 PRÍSTROJE NA MERANIE FLUORIMETRIE	23
3.1. FLUORIMETER	23
3.2. SPEKTROFLUORIMETER	24
3.3. SPEKTROFOTOMETER	26
3.4. ĎALŠIE PRÍSTROJE NA MERANIE FLUORESCENCIE	27
3.4.1. <i>Fluorescenčné mikroskopy.....</i>	<i>27</i>
3.4.2. <i>Fluorescenčné skenery.....</i>	<i>27</i>
3.4.3. <i>Prietokové cytometry.....</i>	<i>27</i>
4. POUŽÍVANÉ FLUORESCENČNÉ FARBIVÁ	28
4.1. FLUORESCENČNÉ REAKTÍVNE FARBIVÁ.....	29
4.2. OPTICKY ZIASŇUJÚCE PROSTRIEDKY	34
5. VYUŽITIE FLUORESCENČNÝCH VLASTNOSTÍ V PRAXI.....	36
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	38

1 POUŽITÉ MATERIÁLY A ŠPECIFIKÁCIE	39
1.1. ROZBOR TEXTÍLIE.....	39
2 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNE ZARIADENIA PRE TESTY STÁLOFAREBNOSTI.....	41
2.1. SKÚŠKA OTEROM PODĽA NORMY (ČSN EN ISO 105-X12)	41
2.2. SKÚŠKA V DOMÁCOM A KOMERČNOM PRANÍ (PODĽA NORMY ČSN ISO 105-C06).....	42
3. METODIKA MERANIA.....	44
3.1. SPEKTROFLUORIMETER FLUOROLOG-3 MODEL FL3-22	44
3.2. SPEKTROFOTOMETER SF600	46
4. VÝSLEDKY MERANIA.....	49
4.1. SPECTROFLUORIMETER FL3-22.....	49
4.2. SPEKTROFOTOMETER SF600	55
4.3. VPLYV POUŽITIA FILTROV	66
4.4. REPRODUKOVATEĽNOSŤ MERANIA	68
4.5. ŠTATISTICKÉ POROVNANIE METODÍK MERANIA	68
5. ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV MERANIA	70
5.1. FLUORIMETER FL3-22.....	70
5.2. SPEKTROFOTOMETER SF600	71
5.3. VPLYV FILTROV	71
5.4. REPRODUKOVATEĽNOSŤ	72
5.5. ŠTATISTICKÉ POROVNANIE METODÍK MERANIA	72
ZÁVER	73
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	75
ZOZNAM TABULIEK	76
ZOZNAM OBRÁZKOV	77
ZOZNAM GRAFOV	78
ZOZNAM PRÍLOH.....	79

Zoznam použitých skratiek a symbolov

atd.	- a tak ďalej
°C	– stupeň Celzia
ČR	- Česká republika
ČSN	- česká norma
EN	- európska norma
FL 1, 2, 3	– fluorescenčný materiál oranžovej farby 1, 2, 3
FL3-22	- spektrofluorimeter FluoroLog3-22 firmy Horiba Jobin Yvon
FLz	- fluorescenčný materiál zelenej farby
g	- gram
ISO	- medzinárodná norma
kap.	– kapitola
l	– liter
napr.	- napríklad
Mm	– milimeer
nm	– nanometer
obr.	- obrázok
+OZP	– s opticky zjasňujúcimi prostriedkami
-OZP	– bez opticky zjasňujúcich prostriedkov
+P -P	– s alebo bez podložky
PL	- polyester
s	- sekunda
SF600	- spektrofotometer firmy Datacolor
tj.	- to jest
x	– krát
UV	- ultrafialové žiarenie

Úvod

Primárnou charakteristikou fluorescenčných materiálov je zaistenie vždy vysokej viditeľnosti pri rôznych svetelných podmienkach. Fluorescenčné materiály zvyšujú viditeľnosť za denného svetla a za súmraku, vo tme však svoju funkciu strácajú.

Fluorescencia je špecifické žiarenie látky vyvolané iným svetelným žiarením. Svetlo vzniká ako dôsledok vybudenia elektrónového obalu atómov alebo molekúl z ich štandardného stavu vyžiarením získanej nadbytočnej energie pri prechode elektrónov do pôvodného stavu.

Takéto vybudenie elektrónov je možné vykonať rôznym spôsobom. Napríklad ožiarení látky ultrafialovým, infračerveným, viditeľným alebo iným žiarením. Ak takéto vybudenie elektrónov vyvoláme svetlom s určitou vlnovou dĺžkou, emitované žiarenie má tú istú alebo väčšiu vlnovú dĺžku. Spravidla je však vyžiarená energia menšia, a preto má vyžiarené svetlo väčšiu vlnovú dĺžku.

Žiarenie sa vyvoláva spravidla UV svetlom. Metóda charakterizácie tohto typu žiarenia sa nazýva fluorescenčná spektrometria.

Je mnoho látok, ktoré fluoreskujú. Môžu to byť látky organické aj anorganické. Napríklad soli uránu, rôzne minerály vrátane drahokamov, pary jódu, benzén, chlorofyl a mnoho iných. Syntetické fluorescenčné farbivá sa používajú pri ochrane bankoviek pred falšovaním, v kriminalistike na identifikáciu škvŕn po krvi, na zisťovanie pravosti drahokamov, pri detekcii konštrukčných chýb, v analytickej chémii a inde. [1]

Táto práca sa zameriava predovšetkým na vlastnosti fotoluminiscenčných materiálov v textilnom priemysle. Týka sa to materiálov pre varovné ochranné pracovné odevy, kde je potrebná zvýšená opatrnosť.

Cieľom tejto práce je porovnanie súčasných noriem pre fluorescenčné materiály na základe nových výsledkov vo vybraných úžitkových vlastnostiach a to hlavne v otere a v praní. Použité vzorky sú vystavené rôznym podmienkam pri prevádzaní testov hlavne čo sa týka prania.

Vyhodnocovanie testov vedie k ďalšiemu cieľu, ktorým je porovnanie dvoch rozličných metodík merania fluorescenčných vlastností. Prvou je použitie spektrofluorimetra a druhou metodikou je vyhodnotenie testovaných vzoriek použitím spektrofotometra, pretože každý z nich meria tieto efekty iným spôsobom.

Spektrofluorimeter je prístroj, ktorý zaznamenáva excitačné a emisné spektrá, ktoré vyvolávajú fluorescenčný efekt skúmanej vzorky.

Spektrofotometer berie v úvahu viacero komponent dohromady. Dalo by sa povedať, že zaznamenáva informácie podobné ľudskému oku v danom okamihu.

Metodiky jednotlivých meraní oboch prístrojov sú zhodnotené porovnaním výsledných trendov a to grafickým znázornením a vyhodnotením dát v štatistickom programe.

V závere práce je na základe získaných výsledkov navrhnutá štúdia ďalšieho postupu.

TEORETICKÁ ČASŤ

1. Luminiscencia

Luminiscencia je jav, s ktorým sa stretávame pri vzájomnom pôsobení žiarenia a analyzovanej látky. Hlavnou požiadavkou k vzniku luminiscencie je, aby látka najskôr absorbovala žiarenie vhodnej vlnovej dĺžky a prešla tak do excitovaného stavu. Látka získanú energiu po určitom čase a pri priaznivých podmienkach môže vyžiariť ako luminiscenciu.

1.1. Definícia luminiscencie

- a) Luminiscencia je prebytok žiarenia nad tepelným vyžarovaním telesa v tom prípade, ak má toto prebytočné žiarenie konečnú dobu trvania, ktoré podstatne prevyšuje periódu svetelných kmitov.

Luminiscencia je emisia svetla z nejakej látky a nastáva z elektrónových excitovaných stavov.

Luminiscencia sa delí na:

- 1. fluorescenciu
- 2. fosforescenciu
- 3. oneskorenú fluorescenciu

1.1.1. Definícia fluorescencie

- a) Ak nastane emisia žiarenia z excitovaného elektrónového stavu jedným či viac spontánnymi energetickými prechodmi jedná sa o fluorescenciu.
- b) Praktické kritérium: fluorescenciu pozorujeme behom budenia a po jeho vypnutí prakticky ihneď mizne (doba dohasínania je obvykle rádovo 10^{-8} s).

1.1.2. Definícia fosforescencie

- a) Ak sa uplatňuje pri emisii žiarenia z excitovaného elektrónového stavu metastabilná hladina jedná sa o fosforescenciu.

- b) Praktické kritérium: fosforescencia má dlhšiu dobu dohasínania než fluorescencia ($\gg 10^{-8}$ s) a obvykle sa nedá pozorovať v roztokoch pri pokojovej teplote.

1.1.3. Definícia oneskorenej fluorescencie

Oneskorená fluorescencia je žiarivý prechod z toho istého singletného stavu (S_1) ako pri fluorescencii, ale s dlhšou dobou dohasínania danou časom, počas ktorého je molekula v metastabilnom tripletovom stave. [2]

1.2. Popis Jablonského diagramu

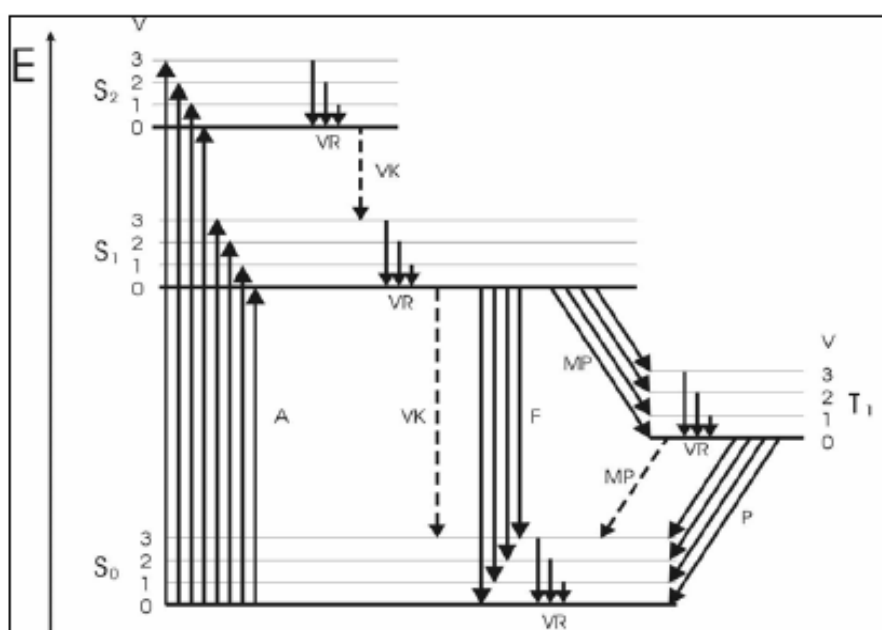
Fotoluminiscencia je proces, pri ktorom chemická látka absorbuje fotón vhodnej vlnovej dĺžky (primárne elektromagnetické žiarenie), takto sa excituje do vyššieho energetického stavu. Po určitej dobe dochádza k spätnému vyžiareniu fotónu (sekundárne žiarenie) a návratu molekuly látky do základného energetického stavu.

Pri luminiscencii je obvykle podstatná časť absorbovanej energie ireverzibilne premenená na teplo, dochádza k zrážkam a iným pochodom, preto má emitované žiarenie spravidla vyššiu vlnovú dĺžku (tj. menšiu energiu), ako excitačné žiarenie vyvolávajúce fotoluminiscenciu. Zostávajúca časť je vyžiarená ako luminiscenčné žiarenie. Molekula látky absorbuje fotón žiarenia a elektróny preskočia do niektorého z excitovaného singletného stavu (S_1 ; S_2). Čas absorpcie je 1×10^{-15} s a stredná doba života excitovaného stavu je od 1×10^{-7} do 1×10^{-9} s. Pri preskoku do stavu S_2 elektróny najskôr prejdú nežiarivou vibračnou relaxáciou (čas VR je 1×10^{-12} až 1×10^{-13} s) do najnižšej vibračnej hladiny stavu S_2 , z ktorej vnútromolekulovou konverziou (VK) prechádzajú do stavu S_1 . Potom opäť nežiarivou vibračnou relaxáciou prechádzajú na najnižšiu vibračnú hladinu a deexcitácia molekuly látky nastáva vyžiaréním fotónu žiarenia, tzv. fluorescenciou (F). Elektróny z excitovaného stavu sa bez zmeny spinu¹ vracajú na základnú energetickú hladinu.

Fluorescencia je preto spinovo dovolený žiarivý prechod, obyčajne z najnižšej vibračnej hladiny do niektorej z vibračných hladín základného stavu s časom trvania zvyčajne 1×10^{-8} až 1×10^{-5} s.

¹ Spin – vlastný moment hybnosti elementárnej častice

Ak sa uplatňuje pri emisii žiarenia metastabilná hladina, ide o fosforescenciu (P). Teda dej, pri ktorom excitované elektróny prechádzajú z energetického stavu S_1 tzv. medzisystémovým prechodom (MP) na niektorú z vyšších vibračných hladín excitovaného tripletového stavu (T_1). Medzisystémový prechod trvá 1×10^{-4} až 1×10^{-12} s, kedy v systéme existujú dva elektróny s rovnakým spinom. Molekula má nadbytok vibračnej energie, najskôr prejde nežiarivým vibračným prechodom (VR) na základnú vibračnú hladinu (T_1). Prechodom na základnú hladinu by nebol dodržaný Pauliho princíp² a preto dochádza pri prechode k zmene elektrónového spinu a doba vyhasínania je oveľa dlhšia, rádovo trvá milisekundy až sekundy (obr. 1.). [3]



Obrázok č.1 Jablonského diagram energetických prechodov pri vzniku fotoluminiscencie

VR – vibračná relaxácia; VK – vnútromolekulová konverzia; MP – medzisystémový prechod; F – fluorescencia; P – fosforescencia; A – absorpcia žiarenia; S_1 a S_2 – excitované singletové stavy; T_1 – tripletový stav, E – energia.

Luminiscencia organických molekúl sa vyskytuje väčšinou pri molekulách látok s konjugovanými dvojíťmi väzbami (najmä pri aromatických zlúčeninách) a látkach s rigidnou planárnou multicyklickou štruktúrou. Skupiny v molekule, na ktorých dochádza k luminiscencii (fluorescencii) sa nazývajú luminofóry. Molekuly látok, ktoré obsahujú luminofóry, sú schopné fluorescencie a nazývajú sa fluorofóry.

² Pauliho vylučovací princíp - kvantovomechanický princíp, podľa ktorého sa viac fermiónov nemôže nachádzať súčasne v rovnakom kvantovom stave

Fluorofóry sa delia do dvoch tried:

- Vnútorné, ktoré sa prirodzene vyskytujú a nazývajú sa aj vlastné. [4]
- Vonkajšie, ktoré sa nevyskytujú prirodzene, niekedy sa nazývajú nevlastnými a sú pridávané k látkam, ktoré nemajú vlastnú fluorescenciu. [4, 5]

Typické fluorofóry sú napríklad:

- chinín (tonik)
- fluoresceín, rhodamin B (nemrznúce zmesi, fluorescenčné značenia)
- POPOP (scintilátory)
- akridinová oranž (DNA)
- umbeliferon (ELISA)
- antracén, perylén (znečistenie životného prostredia olejmi)

1.3. Charakteristiky fluorescencie

Hlavné charakteristiky fluorescencie sú:

1. **intenzita** – počet fotónov prechádzajúcich v danom smere jednotkovou plochou za jednotku času
2. **spektrálne zloženie** – spektrálna hustota fotónového toku na jednotkový interval vlnových dĺžok alebo frekvencií
3. **polarizácia** – smer kmitania elektrického vektora elektromagnetickej vlny
4. **doba dohasínania** – je daná vnútornou dobou života excitovaného stavu, z ktorého dochádza k emisii; úzko súvisí s pochodmi vedúcimi k nežiarivej deaktivácii tohto stavu
5. **koherenční vlastnosti** – vzťahy medzi fázami svetelných vln

1.4. Základné spektrálne charakteristiky

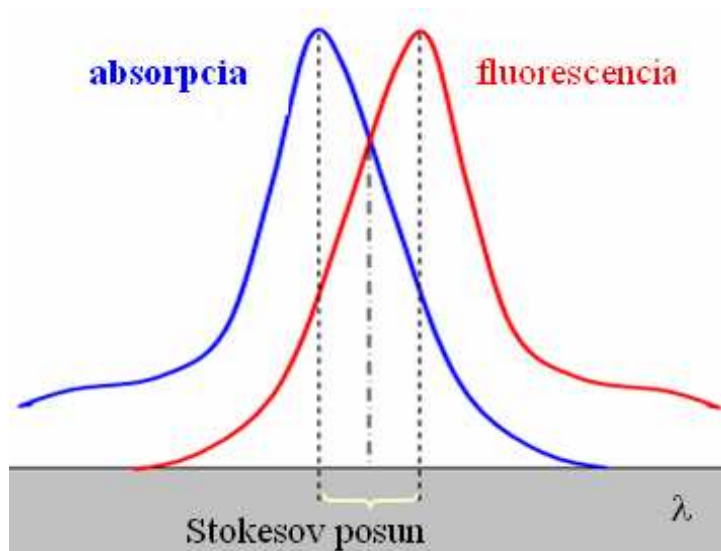
Absorpčné spektrum je závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke (λ). Absorbancia je definovaná Lambert – Beerovým zákonom ako súčin koncentrácie aktívnej látky, jej molového absorpčného koeficientu pre danú vlnovú dĺžku a hrúbky absorbujúcej vrstvy. [6]

Excitačné spektrum je závislosť intenzity fluorescencie na vlnovej dĺžke (alebo energii, vlnochte, či frekvencii) pri konštantnej vlnovej dĺžke emitovaného žiarenia. Z

tohto spektra sa dá určiť vlnová dĺžka primárneho toku, ktorou sa dosiahne maximálneho fluorescenčného toku. [2]

Excitačné a absorpčné spektrum je identické iba vtedy, ak absorbuje tá istá funkčná skupina, ktorá emituje fluorescenčné žiarenie. [6]

Emisné spektrum je závislosť intenzity fluorescence na vlnovej dĺžke (alebo energii, vlnočte, či frekvencii) pri konštantnej vlnovej dĺžke budiaceho žiarenia. Fluorescenčné emisné spektrum je spravidla posunuté k väčším vlnovým dĺžkam oproti excitačnému spektru. Tento jav sa nazýva Stokesov posun (obr. 2), čo sú straty energie počas excitovaného stavu na nežiarivé prechody. Podľa Vavilovho zákona doba trvania excitovaného stavu molekúl a tvar emisného spektra nezávisí na vlnovej dĺžke excitačného žiarenia. [2, 6]



Obrázok č.2 Princíp Stokesovho posunu

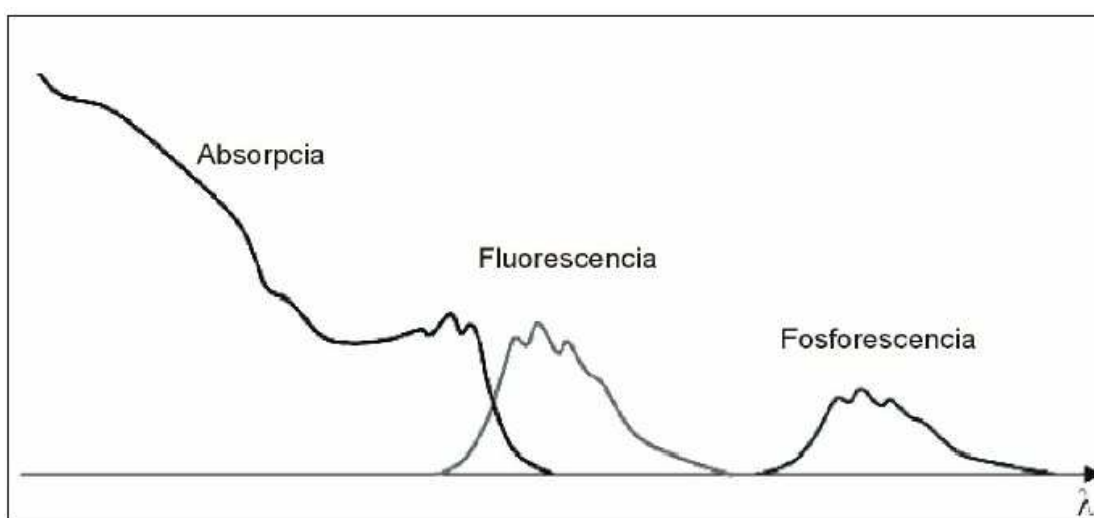
1.4.1. Stokesov posuv a zákon zrkadlovej symetrie medzi absorpčným a fluorescenčným pásom

Vlnová dĺžka luminiscenčnej emisie pri fotoluminiscencii je väčšia alebo rovná vlnovej dĺžke excitačného svetla ($\lambda_{em} \geq \lambda_{ex}$).

Zrkadlová symetria medzi absorpčným a fluorescenčným pásom platí pre veľké množstvo organických molekúl a je spôsobená tým, že absorpcia i emisia z odpovedajúcich si vibračných hladín majú rovnakú relatívnu pravdepodobnosť. Väčšina absorbujúcich i emitujúcich molekúl sa nachádza v rovnovážnom vibračnom

stave, pričom vibračná štruktúra základného i excitovaného stavu má rovnakú štruktúru. Po absorpcii prechádza elektrón z rovnovážnej vibračnej hladiny stavu S_0 na vyššiu vibračnú hladinu stavu S_1 , potom dochádza k rýchlej vibračnej relaxácii na rovnovážnu vibračnú hladinu excitovaného stavu S_1 (v čase 10^{-12} - 10^{-13} s) a až potom nasleduje žiarivý prechod na vyššiu vibračnú hladinu stavu S_0 a ďalšiu vibračnú relaxáciu na rovnovážnu vibračnú hladinu stavu S_0 . Rozdiel v energiách medzi maximami absorpčného a emisného pásu sa nazýva Stokesov posuv.

Fosforescenčné emisné spektrum je oproti fluorescenčnému (a teda aj absorpčnému a excitačnému spektru) posunuté k väčším vlnovým dĺžkam (obr. 3). [7]



Obrázok č. 3 Ukážka absorpčného, fluorescenčného a fosforescenčného spektra [7]

Kashovo pravidlo:

Pred emisiou fluorescenčného kvanta dochádza obvykle k relaxácii vibračnej energie a vnútornej konverzii, takže fluorescenčný prechod nastáva z najnižšej vibračnej hladiny prvého excitovaného stavu S_1 .

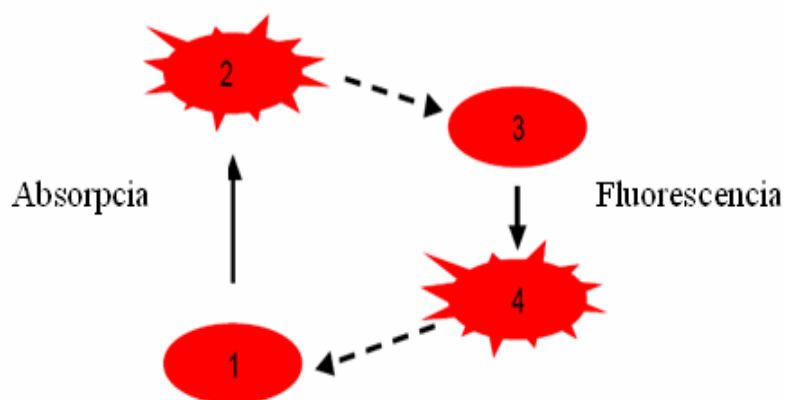
Vavilovov zákon:

Kvantový výťažok a doba trvania excitovaného stavu zložitých molekúl v roztoku nezávisí na vlnovej dĺžke budiaceho žiarenia. Z toho vyplýva obecná vlastnosť fluorescencie a síce, že emisné spektra sú nezávislé na vlnovej dĺžke excitácie.

1.5. Vplyv prostredia na absorpčné a emisné spektrá

Franck-Condonov princíp:

Molekuly majú v základnom a v excitovanom stave obecné rôzne dipólové momenty a polarizovateľnosť (je to spôsobené elektrostatickými interakciami s okolím molekuly – napr. solváciou³). Hneď po absorpcii nie je excitovaná molekula v rovnovážnom stave a do rovnovážneho stavu sa dostane až dôjde k vyrovnaniu síl, ktoré na ňu pôsobia. Doba potrebná pre molekulárne relaxácie je omnoho dlhšia než je rýchlosť elektrónového prechodu, ale obvykle kratšia než doba života excitovaného stavu. K emisii dochádza zo stavu, keď už bola dosiahnutá rovnovážna konfigurácia. Okamžite po vyžiarení svetla sa molekula nachádza v nerovnovážnom stave – vibračná relaxácia na základnej hladine. [8]



Obrázok č. 4 Solvátácia fluorofóru pri absorpcii a emisii v roztokoch

1 - nerovnovážna konfigurácia v základnom stave, 2 – nerovnovážna konfigurácia v excitovanom stave (Frack-Condonov stav), 3 – rovnovážna konfigurácia v excitovanom stave, 4 – nerovnovážna konfigurácia v základnom stave (Frack-Condonov stav). [8]

³ obalenie častíc rozpustenej látky molekulami rozpúšťadla

1.6. Prenos excitačnej energie

Prenos elektrónovej energie sa uskutočňuje mechanizmami žiarivými alebo nežiarivými. K žiarivému (triviálnemu) prenosu energie dochádza, keď excitovaná molekula donoru emituje žiarenie, ktoré je nasledovne reabsorbované molekulou akceptoru.

K excitácii nežiarivým prenosom energie (fluorescenčný rezonančný prenos energie, FRET) dochádza, keď vo zmesi molekúl dochádza k absorpcii iba molekulami donoru, avšak konečným výsledkom sú excitované molekuly akceptoru, ktoré v budiacom žiarení neabsorbujú. Pri tomto prenose energie teda nedochádza k emisii svetla donorom.

Rezonančný prenos energie sa dá charakterizovať rýchlostnou konštantou (k_{DA}), ktorá vyjadruje pravdepodobnosť prenosu; určujúcou zložkou je dipól - dipólový prenos energie, pre ktorý bol odvodený Försterov vzorec (v prípade slabej väzby, kedy vzájomná interakcia donoru a akceptoru neovplyvní optické spektrá) napr. v tejto forme [2]:

$$k_{DA} = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6$$

kde τ_D – doba dohasínania fluorescencie donoru,

R_0 – vzdialenosť, v ktorej je pravdepodobnosť prenosu energie rovná pravdepodobnosti vnútornej deaktivácie vzbuđeného stavu molekuly,

R_{DA} – vzdialenosť medzi donorom a akceptorom. Rezonančný prenos energie je teda silne závislý na vzdialenosti donoru a akceptoru. [2]

2 Stálosti materiálu

2.1. Stálosti farbív a ich hodnotenie

Technický a praktický význam majú iba tie farbivá, ktoré poskytujú vyfarbenie dostatočne stále voči rôznym fyzikálno-chemickým vplyvom okolia.

Stálosti je možno rozdeliť na:

- technologické, kedy vyfarbenie je vystavované vplyvu rôznych parametrov v priebehu ďalšieho spracovania ofarbenej textílie pri výrobe. Patrí sem napr. stálofarebnosť v krabovaní - tzv. potting, parenie, bielenie, plizovanie, valchovanie, vyvárka, vulkanizácia, atď.;
- spotrebiteľské, kde hodnotenie je prevádzané za podmienok, ktoré imitujú vplyvy, ktorým je vyfarbenie vystavené pri bežnom používaní konečným spotrebiteľom vyarbenej textílie. Sem patrí predovšetkým stálofarebnosť v praní, otere, na svetle, v chemickom čistení, pote, žehlení, chlóranej vode, atď.

Stálosť vyfarbenia sa hodnotí podľa presne definovaných noriem - v ČR podľa noriem ČN, ktoré odpovedajú príslušným ISO normám (International Organisation for Standardization), ktoré vypracoval v Technickom výbore ISO/TC 38 - "Textílie" technický podvýbor SC-1, ktorý spracováva normy pre hodnotenie stálofarebnosti a objektívne meranie farebnosti.

Podmienky skúšok sú volené tak, aby čo najbližšie odpovedali obvyklému spracovaniu vo výrobe a podmienkam obvyklého používania. Po prevedení skúšky sa hodnotí u vzorky zmena sýtosti, odtieňa a brilancie vyfarbenia v porovnaní so vzorkou pred skúškou.

Zmena sýtosti sa hodnotí pomocou 5 člennej šedej stupnice pre zmenu odtieňa takisto definovanej normou, kde stupeň 5 sa priradí vzorke, ktorá ostáva bezo zmeny (maximálna stálosť), a smerom k stupňu 1 (najmenšia stálosť) sa zvyšuje farebná diferencia medzi pôvodnou vzorkou a vzorkou podrobenou skúške.[13]

Zmena odtieňa sa hodnotí verbálne (napr. červenšia - R), takisto brilancia (napr. jasnejšia alebo kalnejšia). V mnohých prípadoch, napr. pri hodnotení stálofarebnosti v praní, sa hodnotí i zapustenie do sprievodných tkanín, ktoré vytvárajú s hodnotenou vzorkou tzv. združené vzorky.

Sprievodné tkaniny bývajú väčšinou (nie vždy) dve - jedna z rovnakého materiálu ako hodnotená vzorka (napr. bavlna), zloženie druhej tkaniny je dané normou. Kvalita sprievodných tkanín je rovnako normovaná a sú dodávané špecializovaným výrobcom. Zapúšťanie do sprievodných nefarbených tkanín je hodnotené pomocou 5 člennej šedej stupnice pre zapúšťanie, stupeň 5 - nezapúšťa, stupeň 1 - maximálne zapúšťanie. Šedé stupnice sú používané i pre hodnotenie svetlostálosti pri určovaní zmien pri expozícii. Samotná stálofarebnosť na svetle je však vyjadrovaná pomocou osemčlennej modrej stupnice.

Hodnoty všetkých stálofarebnosti sú teda vyjadrované stupňami 5 až 1, s výnimkou stálofarebnosti na svetle a v poveternosti, ktorá má 8 stupňov (maximálna stálofarebnosť) až 1 (minimálna svetlostálosť). Normy pre hodnotenie stálofarebnosti sú prostredníctvom ISO stále rozširované a spresňované podľa najnovších poznatkov a potrieb výroby a obchodu s farbivami.

ISO test pre svetlostálosť farbív spočíva v tom, že farbivom vyfarbený substrát je dlhodobo ožarovaný xenónovou lampou, ktorá emituje žiarenie svojim spektrálnym zložením, ktoré je dosť podobné žiareniu slnečnému, ale s podstatne silnejšou intenzitou. Vzorka je ožarovaná súčasne s tzv. modrou stupnicou, čo je vlna vyfarbená súborom ôsmich modrých. [13]

2.2. Stálosti materiálu v otere

Oterom rozumieme schopnosť textílie udržať na svojom povrchu farbu, nezapúšťať do ďalších odevných súčastí. Ide o stálosť vyfarbenia. Oter farby sa prejaví všade tam, kde sa textília trie o ďalšie textilné alebo i netextilné časti odevu. Prejaví sa tiež pri spracovaní textílií.

Stálofarebnosťou sa označuje schopnosť zafarbenia odolávať mechanickým, chemickým alebo fyzikálnym vplyvom vonkajšieho prostredia. Prejavom nestálosti farby je buď zníženie sýtosti farieb alebo dokonca zmena odtieňa. Oterom rozumieme

schopnosť textílie udržať na svojom povrchu farbu. Skúška v otere je jednou zo skúšok stálofarebnosti, ku ktorým patrí aj stálosť vyfarbenia vo vode, v praní, v chemickom čistení, v pote a na svetle.

Faktory, ktoré ovplyvňujú stálosť farbív na svetle sú:

o vlhkosť (vlhkosť vzduchu urýchlíuje rozklad) a pH (alkalické prostredie väčšinou urýchlíuje rozklad)

o vplyv vlákna (azofarbivá majú na viskóзовých vláknach vyššiu stálosť než na bavlně)

o vplyv veľkosti častíc farbiva

o matovanie a členitejší povrch [14]

3 Prístroje na meranie fluorimetrie

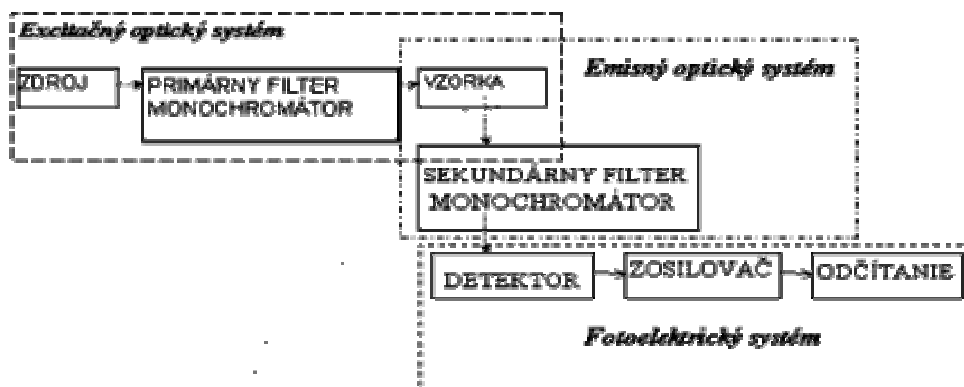
3.1. Fluorimeter

Prístroj na meranie fluorescenčného žiarenia sa označuje ako fluorimeter. Jeho základná schéma je zobrazená na obr. 6. Fluorimeter neslúži k záznamu spektier.

Zo žiarenia vysielaného intenzívnym excitačným zdrojom je primárnym (excitačným) filtrom alebo monochromátorom izolované žiarenie týchto vlnových dĺžok, ktoré sú použité pre excitáciu vzorky. Toto žiarenie dopadá na vzorku a excituje v nej fluorescenčné žiarenie. Fluorescenčné žiarenie vystupuje zo vzorky všetkými smermi. Iba jej časť vystupuje v takom smere, že prechádza cez sekundárny (emisný) filter alebo monochromátor a dopadá na fotoelektrický detektor. Tam vyvolá elektrický signál, ktorý sa ďalej zosilňuje a meria. Jeho veľkosť je mierou fluorescenčného žiarivého toku vysielaného vzorkou na vlnových dĺžkach izolovaných emisným filtrom (monochromátorom). Podmienky vybudenia sú pritom určené zdrojom excitačného žiarenia a primárnym filtrom (nastavením excitačného monochromátoru).

Pokiaľ prístroj v excitačnom optickom systéme obsahuje monochromátor, ktorý je nastavený na určitú vlnovú dĺžku, môže byť táto vlnová dĺžka plynule menená a excitačné spektrá vzorky môžu byť zaznamenané.

Pokiaľ prístroj emisnom optickom systéme obsahuje monochromátor, ktorý je nastavený na určitú vlnovú dĺžku, môže byť táto vlnová dĺžka plynule menená na vlnovú dĺžku na akú je nastavený monochromátor a emisné spektrá vzorky môžu byť zaznamenané. [9]

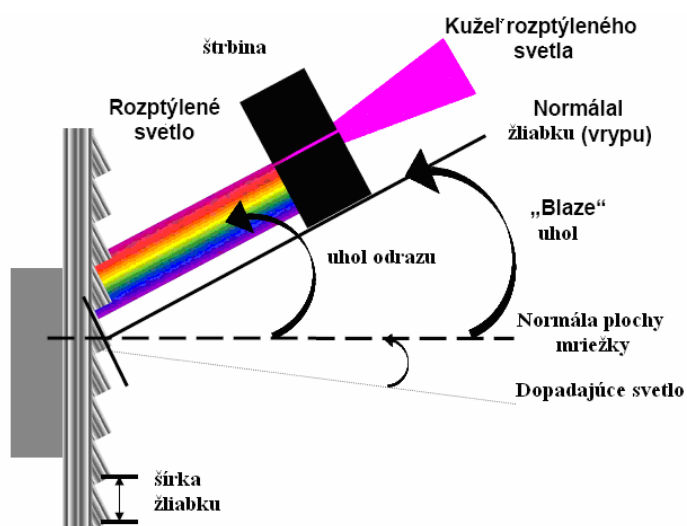


Obrázok 5 Základná bloková schéma fluorimetru

3.2. Spektrofluorimeter

K záznamu emisného alebo excitačného spektra sú určené spektrofluorimetre, ktoré sú vybavené monochromátormi.

Monochromátor využíva rozptyl svetla a vyberá zo spektra vlnovú dĺžku alebo ich rozsah.



Obrázok 6 Princíp monochromátoru [10]

Spektrofluorimetre majú zdroj budiaceho žiarenia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra. Pre meranie ustálenej fluorescencie sa bežne používajú vysokotlakové výbojky. Prístroje pre meranie časovo rozlíšenej fluorescencie využívajú ako zdroj budiaceho žiarenia obvykle pulzný laser.

Budiace žiarenie prechádza excitačným monochromátorom a dopadá na vzorku. Najčastejšie v smere kolmom k budiacemu lúču sa meria emitované fluorescenčné žiarenie, ktoré najprv prechádza emisným monochromátorom a je detekované pomocou fotonásobiča. Používa sa usporiadanie s jedným emisným monochromátorom (usporiadanie „L“) alebo s dvoma protiľahlými emisnými monochromátormi (usporiadanie „T“). Pri meraní polarizovanej fluorescencie sú za excitačný monochromátor a pred emisný monochromátor zaradené polarizátory, ktoré sú otáčavé okolo osy lúča nimi prechádzajúceho.

Pri meraní **emisných** spektier fluorescencie je excitačný monochromátor nastavený na pevnú vlnovú dĺžku budiaceho žiarenia. [2]

Pri meraní **excitačných** spektier je pevne nastavená vlnová dĺžka na emisnom monochromátore. Okrem vlnových dĺžok excitácie a emisie sa bežne nastavujú šírky štrbín oboch monochromátorov, ktoré ovplyvňujú citlivosť a spektrálne rozlíšenie daného merania [2].

Súčasti spektrofluorimetru:

- Excitačné zdroje – výbojky, lasery
- Monochromátory – filtre, hranoly, mriežky
- Polarizačné filtry
- Cely
- Detektory – fotonásobiče, lavínové fotodiódy



Obrázok 7 Príklad spektrofluorimetru firmy PerkinElmer, Inc. [10]

Synchrónna luminiscencia

Tento typ luminiscencie sa používa pre analýzu zmesi látok. Metóda je založená na súčasnom behu oboch monochromátorov, pričom je nastavený konštantný rozdiel vlnových dĺžok medzi excitačným a emitovaným žiarením (synchrónna excitácia) – výsledkom je konvolúcia emisného a excitačného spektra. [2]

Metódy merania relaxačných časov

Pre meranie časovo rozlíšenej fluorescence sa používajú aj pulzné metódy alebo metóda fázového posuvu. Pulzné metódy používajú k excitácii fluoroforu pulzné lasery alebo výbojky a fluorescence sa detekuje v známych časových úsekoch od krátkodobej

excitácie. Metóda fázového posuvu používa k budeniu fluorescence modulované svetlo a meria sa fázový posuv fluorescence voči excitačnému žiareniu. Pre meranie v dohasínaní pikosekundovom odbore sa používajú ďalšie špeciálne metódy. [2]

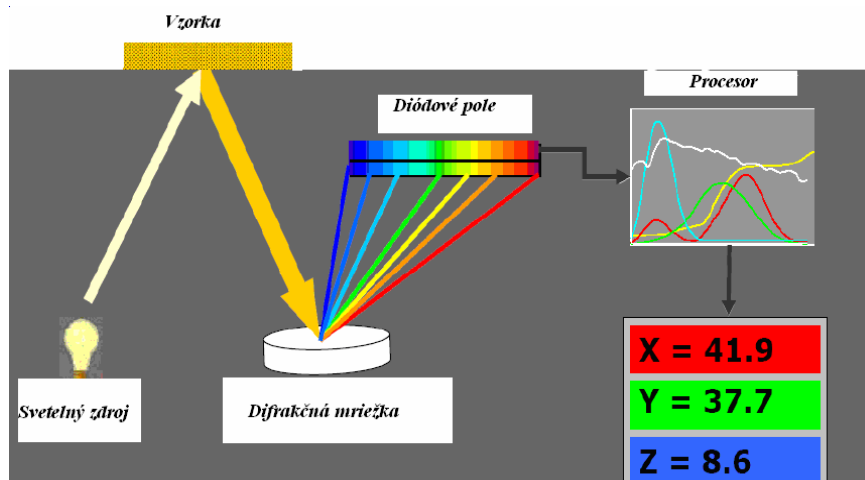
3.3. Spektrofotometer

Spektrofotometer je zariadenie, ktoré meria absorpciu svetla na vzorke. Absorbancia je meraná pri rôznych vlnových dĺžkach. Výsledkom je absorpčné spektrum látky. Svetelný zdroj produkuje svetlo, ktoré zasahuje vzorku a odrazené lúče sníma senzor.

Jeho výhodou je, že dokáže objektívne zmerať metameriu alebo receptovanie. Nevýhodou je, že meria iba ploché vzorky.

Všetky spektrofotometre sa skladajú z troch častí:

- Zdroja žiarivej energie
- Filtru alebo mriežky pre izoláciu úzkeho pásma žiarivej energie
- Detektoru meracieho žiarivú energiu prepúšťanú vzorkou



Obrázok 8 Princíp spektrofotometru

Zdroje žiarenia a ich použitie:

- Wolframova žiarovka – meria absorpcie vo viditeľnom spektre
- Deuteriová lampa – meria absorpcie v UV spektre
- Xenónová výbojka – zdroj pre časovo ustálenú fluorescenciu

Medzi firmy, ktoré sa zaoberajú výrobou spektrofotometrov sú napríklad DataColor, X-rite, HunterLab, Minolta.



Obrázok 9 Ukážka spektrofotometra Color i7 firmy X-Rite [11]

3.4. Ďalšie prístroje na meranie fluorescence

3.4.1. Fluorescenčné mikroskopy

Umožňujú pozorovať fluorescenciu dvoj- alebo trojrozmerných mikroskopických objektov. [2]

3.4.2. Fluorescenčné skenery

Merajú fluorescenciu dvojrozmerných makroskopických objektov (elektroforetické gély, bloty, chromatogramy). [2]

3.4.3. Prietokové cytometry

Merajú fluorescenciu veľkého množstva jednotlivých buniek a umožňujú identifikáciu a separáciu. [2]

4. Používané fluorescenčné farbivá

Farbivo -taká látka, ktorá prejavuje svoju farebnosť a jej veľkosť v danom substráte je na úrovni molekulárnej, či molekulárnych asociátov. Pretože je to molekulárna látka, nedochádza k rozptylu svetla.

Farebný pigment = farebná látka, ktorá vykazuje farebnosť, ide o častice s veľkosťou 1- 10 μm . Pretože sú to častice, dochádza k rozptylu svetla.

Kolorant = obecný názov pre farbivo i pigment. [12]

Farbivá pre textil podľa aplikácie:

na bavlnu – priame, reaktívne, kypové, diazotačné

na vlnu - kyslé obyčajné a metalokomplexné

pro syntetické vlákna - disperzné (ostacetové)

pro viskózová vlákna (farbivá v hmote) - pigmenty (versatinové)[11]

Farbivá sú charakterizované svojou schopnosťou absorbovať viditeľné elektromagnetické žiarenie vo vlnovom rozsahu 380 - 780 nm.

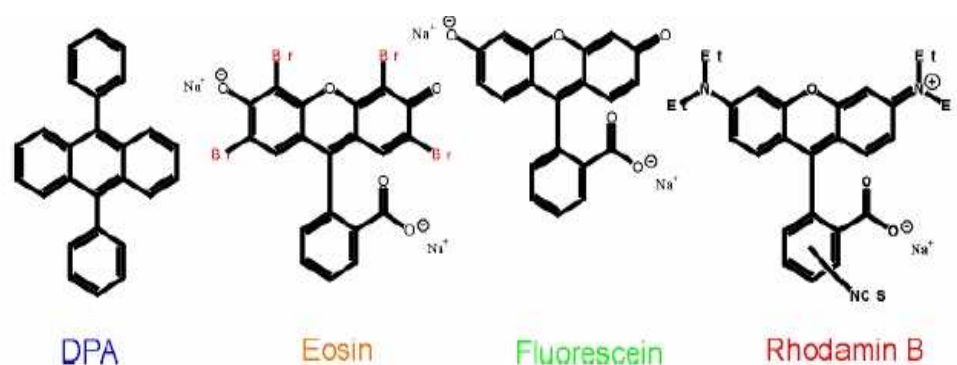
Fluorescenčný pigment nie len odráža svetlo určitých vlnových dĺžok, ale aj svetlo, ktoré absorboval sčasti emituje. Výsledkom je, že farba fluorescenčného pigmentu sa javí výnimočne brilantne.

S niekoľkými výnimkami je termín fluorescenčný pigment nesprávny, pretože väčšina týchto látok nie je pravým pigmentom, ale tuhým roztokom fluorescenčného farbiva v transparentnej syntetickej živici, kde finálna veľkosť častíc je v rozmedzí od 2 do 5 μm .

Farbivá používané ako fluorescenčné pigmenty sú najčastejšie deriváty 4-aminonaftylimidu (žlte) alebo rhodaminy (červeno-modré) a používajú sa nielen ako chemickí jedinci, ale i vo zmesiach. Pre dosiahnutie správneho efektu, t.j. maximálnej fluorescencie, koncentrácia fluorescenčného pigmentu musí byť optimálna. Neplatí totiž, že so stále rastúcou koncentráciou pigmentu rastie intenzita fluorescencie. Tento jav spôsobuje tzv. reabsorpciu (spätné objemové pohlcovanie, vstrebávanie, zoslabenie jednej látky v druhej, zoslabenie elektromagnetického žiarenia, zvuku alebo počtu častíc

pri prechode látkou) emitovaného žiarenia vlastným fluorescenčným pigmentom. Maximálna koncentrácia pigmentu je okolo 5%.

Na rozdiel od normálnych pigmentov svetlostabilita je fluorescenčného pigmentu iba stredná. V súčasnosti sa na vývoji svetlo stálych luminiscenčných pigmentov stále pracuje.[11]



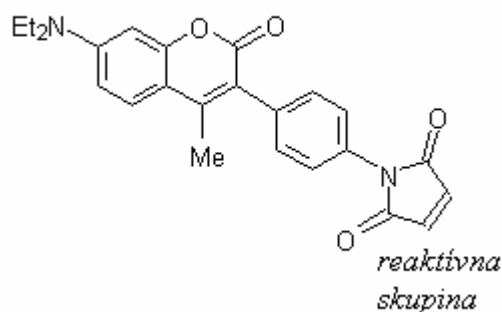
Obrázok 10 Príklady chemického zloženia fluorescenčných farbív⁴

4.1. Fluorescenčné reaktívne farbivá

Sú to farbivá, ktoré vynikajú intenzívnou fluorescenciou, a ktoré majú vo svojej molekule reaktívnu skupinu schopnú reagovať s nukleofilnými skupinami (NH_2 , OH , SH) biologického substrátu. Reaktívny luminofór (farbivo) sa naviaže na molekulu substrátu (na určitú nukleofilnú skupinu) a pri ožiarení svetlom sa detekuje fluorescencia luminoforu. Pretože fluorescenčná spektrofotometria je rádovo citlivejšia než UV/VIS spektrofotometria, dajú sa v podstate detekovať jednotlivé nukleofilné skupiny, na ktoré sa naviazal luminofór a zisťovať tak štruktúru substrátu na molekulárnej úrovni.

Reaktívne luminofóry, lepšie povedané fluorofóry, majú obecnú štruktúru "fluorofór-reaktívna skupina".

⁴ Prednášky Ing. Vikovej <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20080317/5.Mikroskopia%20II.pdf>



Obrázok 11 kumarinový fluorofór

V súčasnosti boli vyvinuté nové fluorofóry, ktoré nesú označenie BODIPY a ktoré sú na báze 4,4-difluoro-4-bor-3a,4a-diaza-s-indacenu. Substitučné deriváty pokrývajú svojou fluorescenciou celé viditeľné spektrum, pričom maximum fluorescencie závisí na substituentoch, ktoré sú naviazané na základnom skelete.

Modifikácia amínov

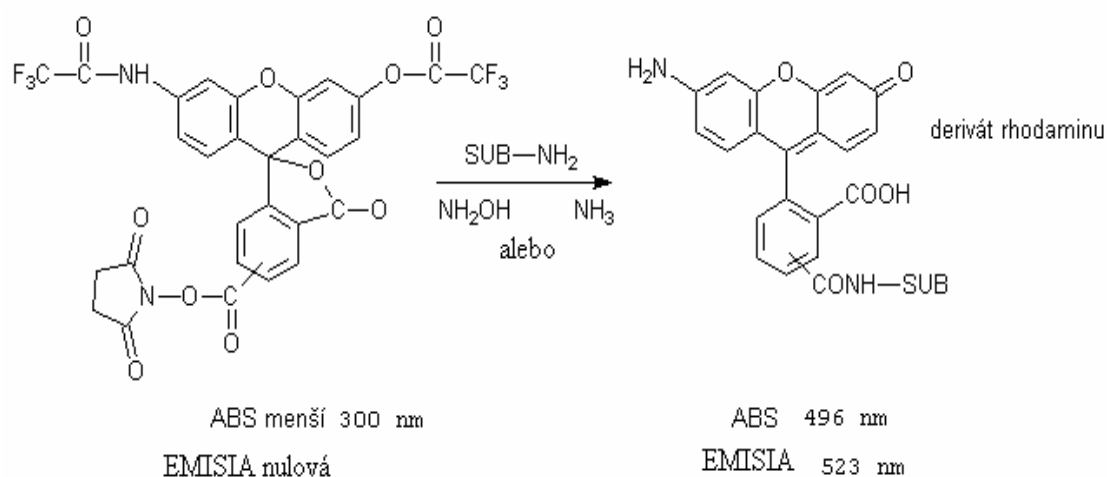
Amino-reaktívne fluorofóry sa používajú k modifikácii proteínov, peptidov, ligandov, syntetických oligonukleotidov a ostatných biomolekúl. Stabilita chemickej väzby medzi farbivom (fluorofórom) a biomolekulou je veľmi dôležitá, pretože konjugáty sa skladujú a používajú opakovane počas dlhšej doby.

Ako tzv. *zelené fluorofóry* sa používajú fluoresceíny. Tieto majú absorpciu cca. 490 - 495 nm, emisiu 515 - 520 nm.

Pokiaľ fluorofór obsahuje iba COOH skupiny, tak sa predpokladá, že táto skupina bude aktivovaná a aktivovaný fluorofór bude potom reagovať s biomolekulou.

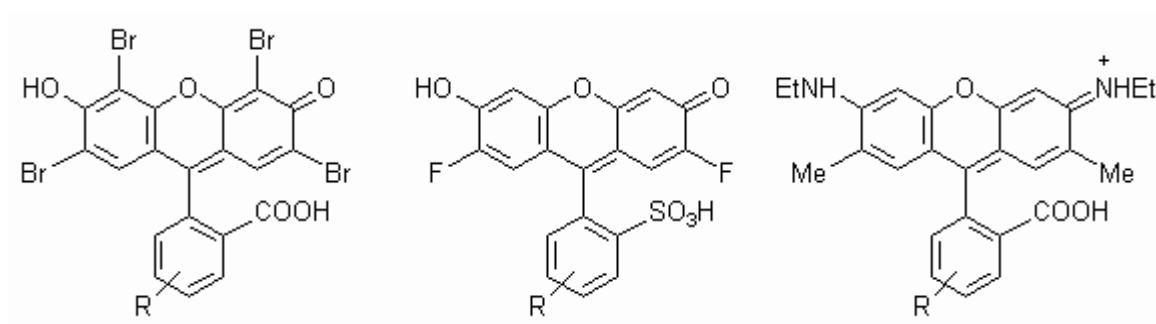
Fluoresceíny majú ale jednu podstatnú nevýhodu. Pomerne ľahko podliehajú fotodeštrukcii. Preto boli pripravené difluoroderiváty, ktoré majú podstatne lepšiu svetlotalosť, takže sú menej citlivé (ich fluorescencia) na fyziologickej pH.

Často používaným farbivom je Rhodolová zeleň, ktorá vykazuje fluorescenciu až po naviazaní na biomolekulu (obr. 12).



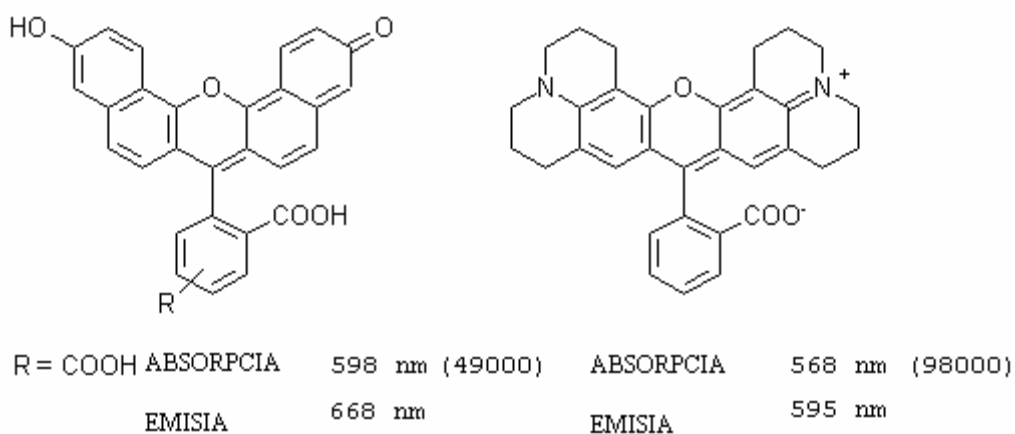
Obrázok 12 Princíp funkcie Rhodonolovej zelene

- Ako farbivá s emisnými maximami 500 až 540 nm sa používajú nasledujúce deriváty fluoresceínu a rhodaminu (obr. 13).



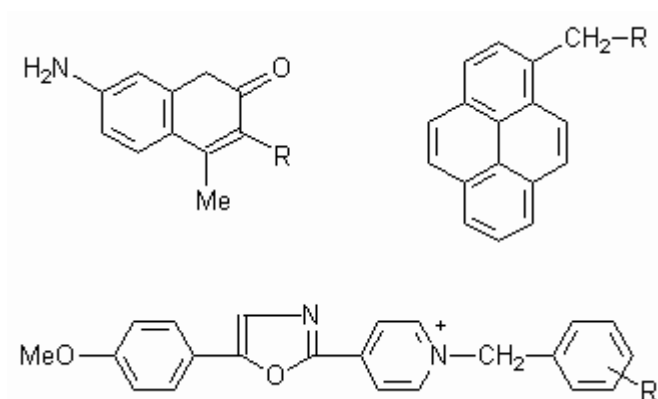
Obrázok 13 Deriváty fluoresceínu a rhodaminu s emisiou 500-540 nm

- Ako farbivá s emisiou červeného svetla (tzv. dlhovlnné farbivá) sa používajú nasledujúce analógie fluoresceínov a rhodaminov (obr. 14).



Obrázok 14 Farbivá s emisiou červeného svetla

- Ako *UV farbivá*, to znamená, že absorbujú v UV oblasti spektra a fluoreskujú modro sa používajú deriváty kumarínu, pyrénu, prípadne oxazolu (obr. 15).



Obrázok 15 Farbivá s emisiou modrého svetla

Modifikácia thiolov

Na rozdiel od amino-reaktívnych fluorofórov, tiolo-reaktívne fluorofóry sa používajú hlavne pre syntézu fluorescenčných peptidov, proteínov a oligonukleotidov pre skúmanie štruktúry biologických substrátov, ich funkcie a vzájomných interakcií.

Čo sa týka vlastných farbív (fluorofórov), majú rovnaké konštitúcie ako v prípade modifikácie amínov. Líšia sa iba reaktívnou skupinou.

Činidlá pre derivatizáciu nízkomolekulárnych amínov

Ide o také činidlá, ktoré (samé bezfarebné) reagujú s aminoskupinou substrátu za vzniku molekuly "fluorofór-substrát". Napr. FLUORESCAMIN reaguje v milisekundách s primárnym alifatickým amínom (peptidy, proteíny) za vzniku fluoreskujúceho derivátu.

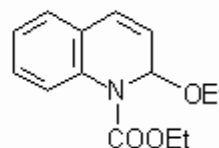
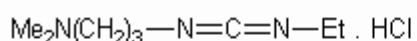
Činidlá pre derivatizáciu thiolov

Sú to také činidlá, ktoré (samé bezfarebné) reagujú s tiolovou skupinou substrátu za vzniku fluoreskujúcej molekuly. Najpoužívanéjšie sú tzv. monobromo či viac selektívne monochlorbimany.

Zosieťovacie činidlá

Tieto reaktívne farbivá sa vyznačujú tým, že majú dve reaktívne skupiny schopné reagovať s dvoma nukleofilnými skupinami substrátu. Niektoré sú "čisto" chemické, iné sú fotochemické a vyžadujú aktiváciu svetlom.

Existuje tiež varianta, kedy dôjde ku spojeniu dvoch biomolekúl bez toho, aby sa zosieťovacie činidlo zapojilo do výslednej molekuly. Príklady takýchto činidiel ukazuje obr.16.



Obrázok 16 Zosieťovacie činidlá

Fotoreaktívne zosieťovacie činidlá

Tieto činidlá na rozdiel od chemických obvykle slúžia ako nástroj pre stanovovanie blízkosti (susedstva) dvoch skupín. Čiže sa jedná o určovanie priestorového usporiadania biomolekúl. Tieto činidlá často majú jednu skupinu "chemickú" a jednu "fotochemickú".

Fotoreaktívne skupiny sú arylazidy, fluorované arylazidy, kde UV žiarením (λ 360 nm, dané absorpciou arylazidovej skupiny) dôjde k excitácii azidoskupiny a ku vzniku dusíku a nitrénového biradikálu.

Ďalší typ fotoreaktívnych činidiel je na báze benzofenónu (obrázok 15-22), kde karbonylová skupina v podstate s kvantovým výťažkom 1 prejde po excitácii UV žiarením (λ 360 nm) do svojho tripletového stavu, ktorý reaguje so substrátom.

Iný typ fotoreaktívnych činidiel sú diazopyrohroznany, ktoré fotochemicky generujú reaktívne acylačné činidlo, schopné reagovať s aminoskupinami substrátu.

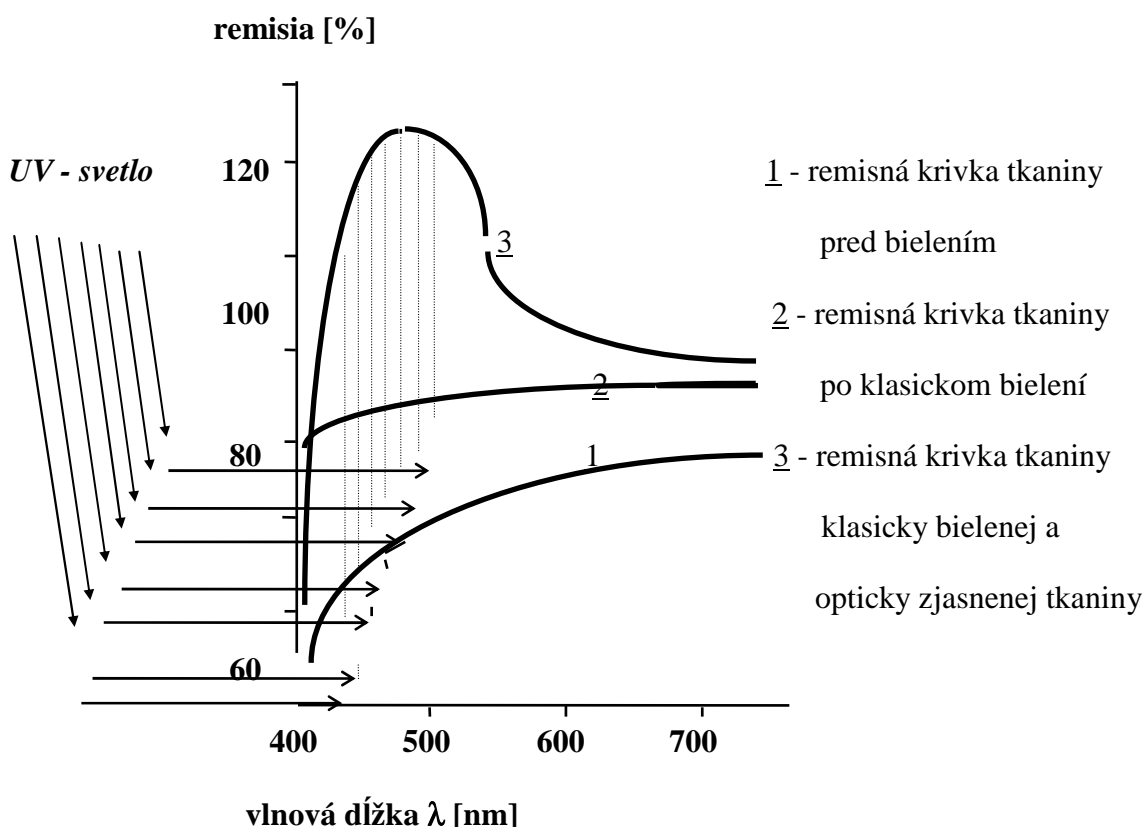
4.2. Opticky zjasňujúce prostriedky

Intenzívnej bieli na textilných aj iných materiáloch sa dosahuje kombináciou chemického bielenia a optického zjasňovania. Úlohou opticky zjasňujúcich prostriedkov (OZP) je pretransportovať energiu z UV žiarenia na žiarenie viditeľné.

Opticky zjasňujúce prostriedky sú vlastne kyslé, priame, poprípade disperzné „bezfarebné“ farbivá.

Ich účinnosť je daná schopnosťou molekúl OZP absorbovať okom neviditeľné UV žiarenie z dopadajúceho svetla a prevádzať ich na žiarenie, tj. emisiu, viditeľných modrofialových lúčov (fluorescencia) o vlnovej dĺžke $\lambda = 435 - 450 \text{ nm}$.

Účinnosť klasického bielenia i aplikovaných OZP je dobre viditeľná na remisných krivkách (viď obr.17). [12]



Obrázok 17 Remisné krivky rôzne upravenej textílie [11]

Na OZP sú kladené podobné požiadavky ako na farbivá (stálosti, egálne vytiahnutie, odolnosť pri tepelnom spracovaní).

OZP je možné aplikovať buď zvlášť ako samostatnú technologickú operáciu alebo kombinovaným postupom, napr. súčasne s praním, bielením, nekrčivou a nežehlivou úpravou.[12]

5. Využitie fluorescenčných vlastností v praxi

Silnú fluorescenciu má veľké množstvo organických látok – farbiva, papier, textil (u anorganických látok označujeme obdobný jav ako luminiscenciu). UV - lampy slúžia ku fluorescenčnej kontrole bankoviek, v kriminalistike k štúdiu dokumentov alebo i k monitorovaniu nečistôt vo vode.

Fluorescenčné vlastnosti sa ďalej využívajú pre bezpečnosť pri športe, pri detských odevoch, aktovkách, atď.



Obrázok 18 Príklady využitia fluorescenčných materiálov



DEŇ



NOC



Obrázok 19 Príklady využitia fluorescenčných materiálov

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Najdôležitejšou vlastnosťou fotoluminiscenčných výrobkov je ich viditeľnosť, ktorá je vyvolaná svetelným zdrojom. Majú signalizovať užívateľovu prítomnosť vizuálne za akýchkoľvek svetelných podmienok. Ako už bolo spomenuté v teoretickej časti tejto diplomovej práce, sú to vo väčšine varovné ochranné a pracovné odevy či športové odevy a doplnky. Tieto materiály sú značne namáhané a využívané v podmienkach, ktoré si vyžadujú pravidelnú údržbu. Z pohľadu spotrebiteľa je veľmi dôležité, aby si práve tieto materiály udržali svoje charakteristické vlastnosti čo najdlhšie, pretože sa týkajú osobnej bezpečnosti.

U ochranných odevov sú dôležité aj ich mechanické vlastnosti materiálov, aby sa neznižovala ich životnosť. Preto sa volia materiály, ktoré sú vysoko odolné. Pre ich úpravu farbením sa zväčša využívajú výstražné farby v odtieňoch oranžovej, žltej a zelenej. Predovšetkým je nutné, aby sa údržbou neznižoval fluorescenčný efekt a preto sa používajú vysoko kvalitné fluorescenčné farbivá. V opačnom prípade by zanikol účel výrobkov.

Táto práca sa zameriava na vybrané úžitkové vlastnosti fluorescenčných materiálov najmä v praní a v otere. V súčasnosti sa pre „High-visibility warning clothing⁵“, teda fotoluminiscenčné materiály, používa Európska norma EN 471:1994 z marca roku 1994.

V tejto časti diplomovej práce sú popísané jednotlivé testy vybraných úžitkových vlastností (oter, pranie) fluorescenčných materiálov a metodiky merania, ktoré boli vykonané pre porovnanie nových výsledkov s výsledkami európskej normy.

⁵ Vysoko viditeľné výstražné odevy

1 Použité materiály a špecifikácie

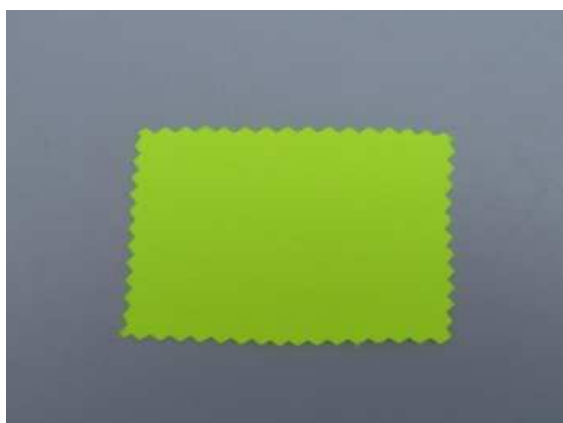
Materiály, na základe ktorých boli vykonávané testy, boli poskytnuté českou firmou Seba T a.s. a výskumným ústavom v Hohensteine. K textíliám neboli dodané sprievodné informácie o konkrétnom postupe výroby, farbení či finálnych úpravách, čo bránilo v presnejšej interpretácii záverečných výsledkov.

1.1. Rozbor textílie

Značkou FLz sa označuje vzorka materiálu žltej farby, FL1 vzorka oranžovej farby c číslom jedna, FL2 vzorka materiálu s číslom dva a FL3 vzorka materiálu s číslom tri. Ďalej už budú používané tieto značenia.

FLz (100% PL) - plošná merná hmotnosť: $0,3263 \text{ kg/m}^2$

Dostava: osnova = 51, útok = 21



Obrázek 20 Vzorka materiálu FLz

FL1 (100% PL) - plošná merná hmotnosť: $0,3157 \text{ kg/m}^2$

Dostava: osnova = 49, útok = 24



Obrázok 21 Vzorka materiálu FL1

FL2 (100% PL) – plošná merná hmotnosť: $0,210 \text{ kg/m}^2$

Dostava: osnova = 47, útok = 23



Obrázok 22 Vzorka materiálu FL2

FL3 (100% PL) – plošná merná hmotnosť: $0,225 \text{ kg/m}^2$

Dostava: osnova = 49, útok = 30



Obrázok 23 Vzorka materiálu FL3

2 Použité experimentálne zariadenia pre testy stálofarebnosti

2.1. Skúška oterom podľa normy (ČSN EN ISO 105-X12)

Testovanie vzoriek oterom malo za úlohu zistiť či materiál vykazuje zmeny fluorescencie, ak sa opakovane podrobí tejto skúške. Z každej skupiny textílií FLz, FL1, FL2, FL3 bolo odobraných 6 vzoriek o veľkosti 140x50 mm. Z otieracej bielej textílie vzorky veľkosti 50x50 mm.

Suchý oter - skúška oteru textílie je vlastne simulačnou skúškou. Textília sa otiera o normalizovanú bielu tkaninu o sile 9N pôsobiacej na palec. Smer pohybu je po lineárnej dráhe 100mm, za 10s 10 krát sem a tam. Zapustenie je definované ako množstvo farby, ktorá prejde oterom na bielu štandardnú tkaninu.

Narastajúci počet cyklov bol dekrementovaný s počtom skúmaných vzoriek



Obrázok 24 Prístroj na skúšanie oteru textílií

Otieraná vzorka bola upnutá v dolnej časti prístroja. Pohyboval sa palec, ktorý bol vložený do vrchnej časti. Na ňom bola prichytená otieracia biela tkanina. Palec bol

zaťažený silou 9N a posúval sa po lineárnej dráhe s naprogramovaným cyklom. Pohyboval sa po stolíku a tým sa prenášala farba zo vzorky na bielu tkaninu. Skúška oterom môže byť prevádzkať za sucha i za mokra.

2.2. Skúška v domácom a komerčnom praní (podľa normy ČSN ISO 105-C06)

Testovanie vzoriek práním malo za úlohu zistiť či materiál vykazuje zmeny fluorescencie, ak sa opakovane podrobí tejto skúške. Vytvorili sa dve skupiny prania. Jena označovaná ako „pranie“ a druhá označovaná ako „pranie s guľčkami“. Pranie s guľčkami označuje testy práním, kde pri jednotlivých procesoch sa k vzorkám pridali oceľové guľčky pre väčší efekt .

Ďalej sa vzorky opäť rozdelili do skupín a to pranie s opticky zjasňujúcimi prostriedkami, tzv. „+OZP“ a druhá skupina bola označená ako pranie „-OZP“.

Roztok pracieho prostriedku bol pripravený rozpustením 4 g pracieho prostriedku (+OZP; -OZP) v 1l vody. Každá vzorka bola vložená do samostatnej patróny s obsahom 10 ml roztoku (pri praní s guľčkami boli pridané oceľové guľčky). Po pracom cykle boli vzorky prepláchnuté vo vlažnej vode a usušené na savom papieri pri izbových teplotách.

Pracie zariadenie, v ktorom proces prebiehal, sa nazýva Ahiba Nuance Datacolor.

Zo štyroch druhov materiálov FL1, FL2, FL3 a FLz boli pre testy odobrané vzorky s rozmermi 40x100 mm.

Pre pranie 12 vzoriek (6x +OZP a 6x -OZP).

Pre pranie s guľčkami 8 vzoriek (4x +OZP a 4x -OZP).

	Počet vzoriek pre jednotlivé materiály FL1, FL2, FL3, FLz	+OZP	-OZP
Pranie	12	6x FLz, FL1, FL2, FL3	6 x FLz, FL1, FL2, FL3
Pranie s ocel'ovými guľčkami	8	4x FLz, FL1, FL2, FL3	4xFLz, FL1, FL2, FL3

Tabuľka č.1 Materiály pre skúšku stálofarebnosti v praní

Vzorky boli prané podľa normovaného predpisu ČSN ISO 105-C06. Počet cyklov pri jednom praní bol 10. Jednotlivé pracie cykly prebiehali v 30 minútových intervaloch 10x za sebou. Teplota prania bola 60°C. Narastajúci počet cyklov bol dekrementovaný s počtom skúmaných vzoriek



Obrázok 25 Pracie zariadenie Ahiba Nuance Eco

3. Metodika merania

Účelom predchádzajúcich testov bola simulácia praktického užívania odevov, pre ktoré sú tieto a im podobné materiály určené. Po prevedení testov boli vyhodnocované fluorescenčné charakteristiky na dvoch rôznych prístrojoch. Prvý z nich spektrofotometer firmy Horiba Jobin Yvon FluoroLog-3-22 - vyhodnocuje spektrálny priebeh fluorescencie. Druhý spektrofotometer SF600 firmy Datacolor – bol citlivejší a mal pri meraní širší záber. Okrem spektrálneho priebehu reagoval aj na malé zmeny na povrchu vzoriek. Šlo napríklad o štruktúru povrchu materiálu, lesk, úpravu, atď.

3.1. Spektrofotometer FluoroLog-3 model FL3-22

Tento spektrofotometer sa používa na meranie a zaznamenávanie fluorescenčných spektier vzoriek. Základným meraním systému je zaznamenávanie emitovaného svetla. Excitačná a emisná vlnová dĺžka sa môže líšiť a to v závislosti na jednotlivom experimente. [15]

Základný model sa skladá z:

- 450-W svetelný zdroj
- dvoj-mriežkový excitačný spektrometer
- dvoj-mriežkový emisný spektrometer
- automatické štrbiny
- R928P detektor izbovej teploty



Obrázok 26 FluoroLog FL3-22 firmy Horiba Jobin Yvon

Popis systému:

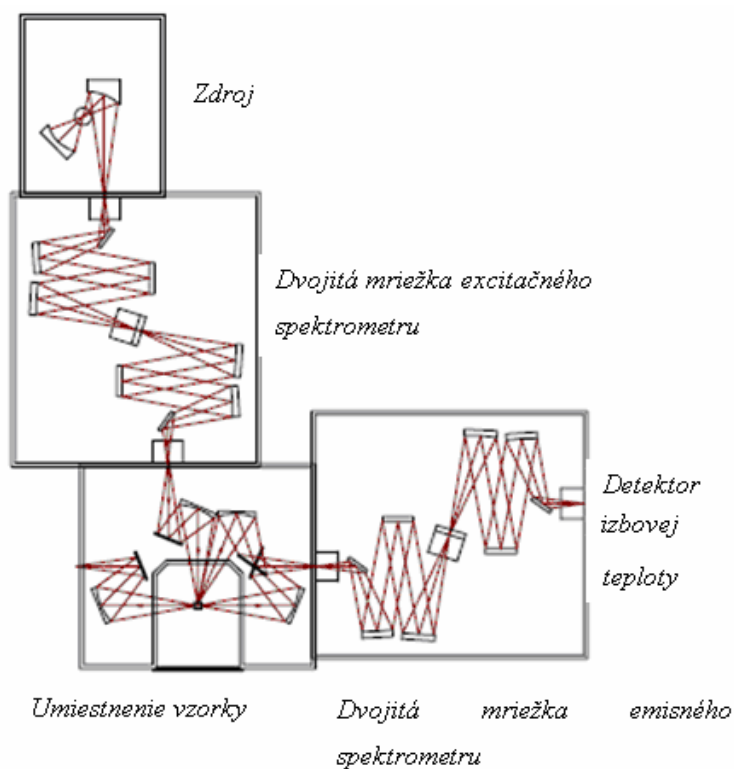
Zdroj – Xenónová výbojka s kontinuálnym výbojom

Dvojitá mriežka excitačného spektrometru – zväzok lúčov je filtrovaný excitačným spektrometrom a prepúšťa vzorku lúče samostatných vlnových dĺžok.

Umiestnenie vzorky – vzorka reaguje na prichádzajúce žiarenie.

Dvojitá mriežka emisného spektrometru – filtruje výsledné žiarenie, ktoré podáva signál fotonásobičovému detektoru.

Spektrum sa vytvorí až jeden alebo obidva spektrometre prejdú všetkými nastavenými vlnovými dĺžkami a zaznamenajú sa rozdiely v intenzitách medzi jednotlivými vlnovými dĺžkami (obr.27)



Obrázok 27 Usporiadanie prístroja FluoroLog3-22

Veľkosť rozsahu excitačného spektra, na základe ktorého bola zmeraná emisná matica bol nastavený na vlnové dĺžky 300 – 700 nm s 2 nm bandpassom.⁶ Rozsah emisného spektra bol nastavený na vlnové dĺžky 400 – 700 nm s 5 nm bandpassom.

3.2. Spektrofotometer SF600

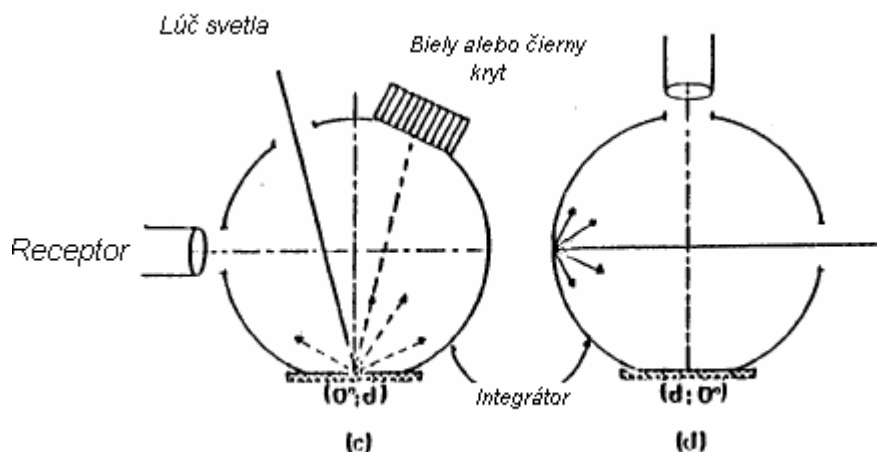
Ako už bolo spomenuté v kapitole 3.3., spektrofotometer je zariadenie, ktoré meria absorpciu svetla na vzorke. Absorbancia je meraná pri rôznych vlnových dĺžkach. Výsledkom je absorpčné spektrum látky. Svetelný zdroj produkuje svetlo, ktoré zasahuje vzorku a odrazené lúče sníma senzor.

K jeho výhodám patrí, že dokáže objektívne zmerať aj metameriu alebo receptovanie.

Pri meraní celkového stupňa remisie je vzorka osvetlená v normále a žiarenie odrazené do všetkých smerov sa zbiera integrátorom. Ten má zväčša tvar gule. Vyhodnocuje sa receptorom umiestneným v bočnom otvore integrátora. Odchýlka osy osvetľujúceho lúča od normály nemá byť väčšia ako 10° a žiadny lúč zväzku sa nemá odchýliť od osy viac ako o 5° (obr. 28).

Pre pohlcovanie odrazu sa používa čierna reflexná podložka s odrazivosťou menej ako 0,04. Táto svetlo pohlcuje, tým pádom sa neodráža naspäť do integrátora. [16]

⁶ pás propustnosti



Obrázok 28 Podmienky osvetľovania a pozorovania [16]



Obrázok 29 Spektrofotometer SF 600 firmy DataColor DT

Meranie bolo rozdelené do dvoch skupín. Pre meranie prvej skupiny sa pod vzorky podkladala reflexná čierna podložka s odrazom menším ako 4%. Spektrofotometer SF600 umožňuje reguláciu dopadajúceho žiarenia pomocou hranových filtrov (cut off filtre). V základnom nastavení bola použitá Ganz-Griesserovala kalibrácia, pre zaistenie kontrolovaného množstva obsahu UV žiarenia, ktorá má za úlohu zaistiť pomerne spektrálne zloženie osvetlenia blízke štandardu CIE D65 – model slnečného svitu. Ďalej boli použité hranové filtre 420 a 460 nm.

Normalizovaný zdroj svetla D odpovedá svojím spektrálnym zložením priemernému dennému svetlu. Toto spektrálne zloženie je popísané matematickými vzťahmi a je možné ho definovať pre ľubovoľnú ekvivalentnú teplotu chromatičnosti v rozmedzí 4000 K až 25000K.

Prednostne sa používa svetlo D65 s ekvivalentnou teplotou chromatičnosti $T_{CE}= 6504$ K. [16]

	S podložkou	Bez podložky
Pranie bez guľčiek	Oter (6x FLz, FL1, FL2, FL3)	Oter (6x FLz, FL1, FL2, FL3)
	+OZP (6x FLz, FL1, FL2, FL3)	+OZP (6x FLz, FL1, FL2, FL3)
	-OZP (6x FLz, FL1, FL2, FL3)	-OZP (6x FLz, FL1, FL2, FL3)
Pranie s guľčkami	+OZP (4x FLz, FL1, FL2, FL3)	+OZP (4x FLz, FL1, FL2, FL3)
	-OZP (4x FLz, FL1, FL2, FL3)	-OZP (4x FLz, FL1, FL2, FL3)

Tabuľka č.2 Rozdelenie meraní pre spektrofotometer SF600

4. Výsledky merania

4.1. Spectrofluorimeter FL3-22

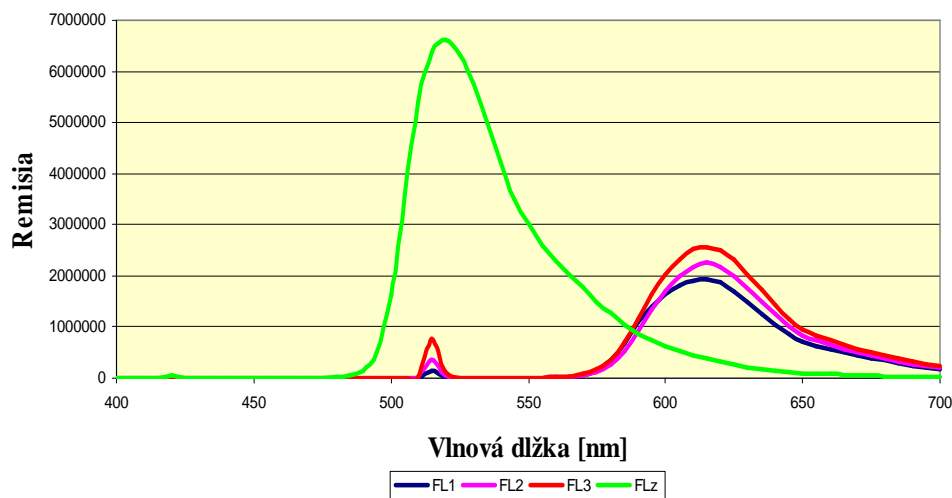
Pre vzájomné porovnanie vzoriek použitím spektrofluorimetra je potrebné určiť hodnoty ich dominantných vlnových dĺžok. Na spektrálnych priebehoch ich kriviek sa zvolí bod tak, aby vystihoval oblasť maxima danej krivky. Dominantná vlnová dĺžka sa určí z dát excitačnej a emisnej matice. Na ose excitačných hodnôt sa od zvoleného bodu vystihujúceho maxima kriviek odčíta 100 nm. Táto hodnota sa krížovo spojí s hodnotou, ktorá odpovedá danému maximu na ose emisných dát.

Žltá vzorka FLz dosahovala svoje maximum približne v oblasti 510 – 540 nm. Pre všetky FLz vzorky bol zvolený bod maxima odpovedajúci vlnovej dĺžke 520 nm. Pre porovnanie vzoriek FLz sa použili hodnoty jednotlivých meraní z tejto vlnovej dĺžky.

Pre získanie hodnôt dominantných vlnových dĺžok oranžových vzoriek (FL1, FL2, FL3), ktorých emisné maximum sa pohybuje v okolí 600 – 625 nm bola zvolená vlnová dĺžka 610 nm. Pre porovnanie vzoriek sa použili hodnoty jednotlivých meraní pre oranžové vzorky (FL1, FL2, FL3) z tejto vlnovej dĺžky.

Pre nijak neupravené základné materiály boli zmerané spektrálne distribúcie, ktorých získané dominantné vlnové dĺžky, podľa vyššie uvedeného postupu, boli použité ako počiatočné hodnoty. Tie boli použité pri porovnávaní jednotlivých meraní.

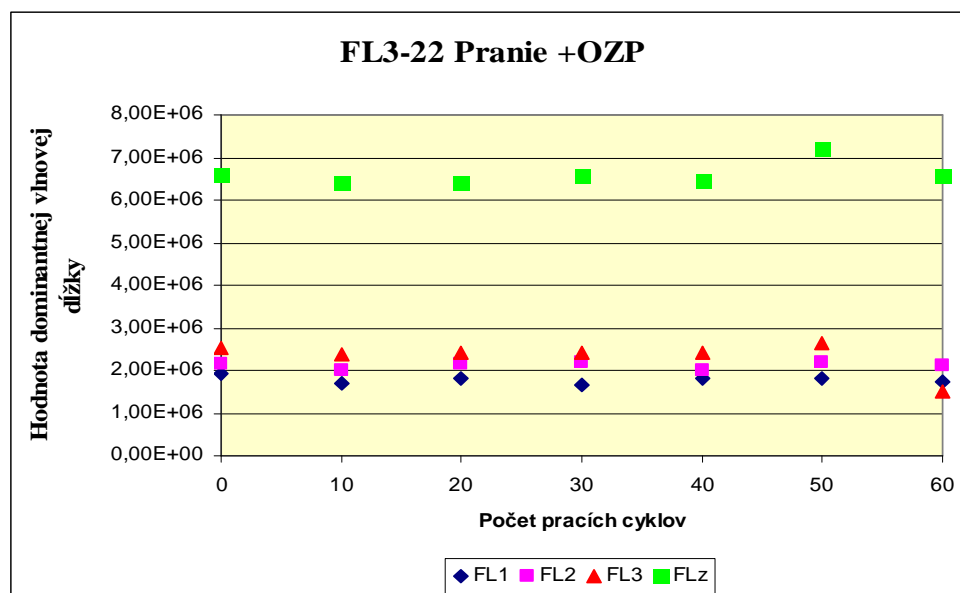
FL3-22 Spektrálne krivky základných materiálov



Graf číslo 1: Porovnanie remisie v závislosti na vlnovej dĺžke zmeranej na spektrofluorimetri FL3-22

Na grafe číslo 1, ktorý porovnáva remisné hodnoty v závislosti na vlnovej dĺžke zmeranej na spektrofluorimetri je viditeľné, že vzorka žltej farby FLz sa výrazne odlišuje od ostatných troch oranžových. Svojim vrcholom prerastá oranžové vzorky až o štyri rady. Je to spôsobené tým, že na spektrofluorimetri FluoroLog3-22 nebolo možné filtrovať svetlo. Xenónová výbojka vybudila vzorku FLz, ktorá je citlivá na oblasť UV žiarenia, do vysokých excitačných hodnôt a tým pádom vzorka FLz vykázala vysokú hodnotu fluorescence. V prípade ostatných troch vzoriek, ktorých vrchol spektrálneho priebehu je posunutý k vyšším vlnovým dĺžkam, sú vrcholy posunuté do nižších hladín. Je to spôsobené nerovnakým podielom UV žiarenia.

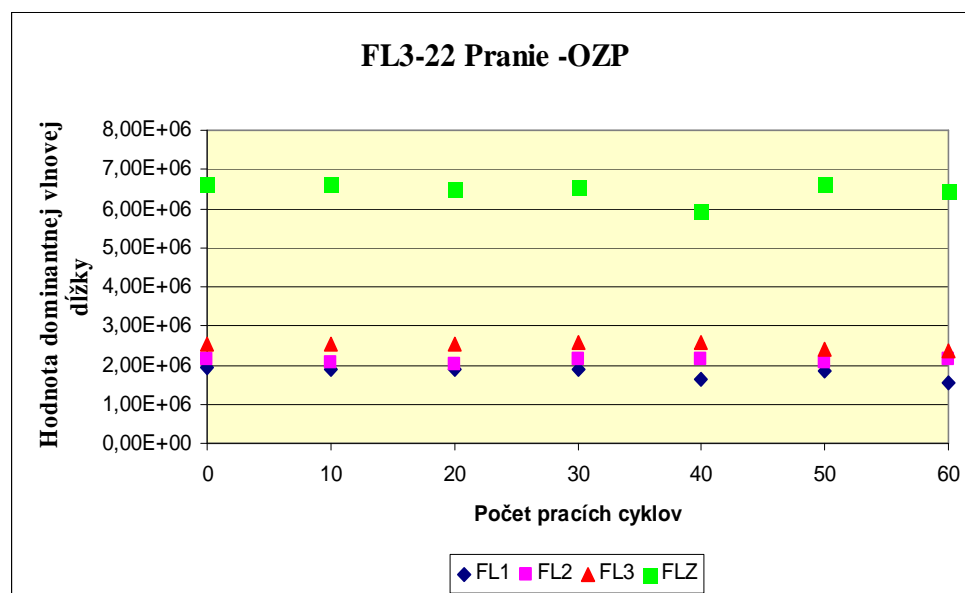
V grafoch s číslom 2 - 17, na ktorých je zobrazená závislosť dominantnej vlnovej dĺžky na počte cyklov praní a závislosť dominantnej vlnovej dĺžky na počte cyklov oterov vyjadruje os y číselnú hodnotu vlnových dĺžok excitačných a emisných spektier jednotlivých vzoriek. Tieto hodnoty boli určené spôsobom, ktorý je popísaný na začiatku tejto kapitoly 5.1. Os x popisuje počet cyklov prania alebo oteru.



Graf číslo 2: Porovnanie vzoriek meraní na spektrofluorimetri po praní +OZP

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 2 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na pracích cykloch. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

Hodnoty dominantných vlnových dĺžok vzoriek FLz, FL1, FL2 a FL3 výrazne nevybočujú. Vychýľujúce sa hodnoty sa dajú považovať za chybu merania.

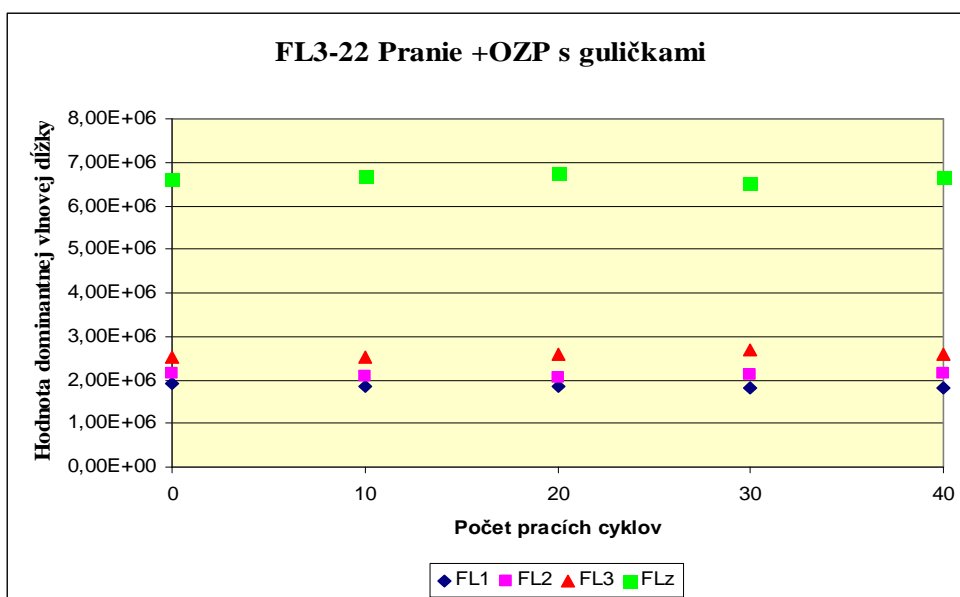


Graf číslo 3: Porovnanie vzoriek meraní na spektrofluorimetri po praní –OZP

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 3 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

Vzorka FL1 vykazuje pokles fluorescenčného efektu. FL2 má skoro konštantný priebeh. U FL3 vzorky nastáva pokles po 50 cykloch. FLz klesá pri 40 cykle.

Hodnoty dominantných vlnových dĺžok vzoriek FLz, FL1, FL2 a FL3 výrazne nevybočujú. Vychýľujúce sa hodnoty sa dajú považovať za chybu merania.

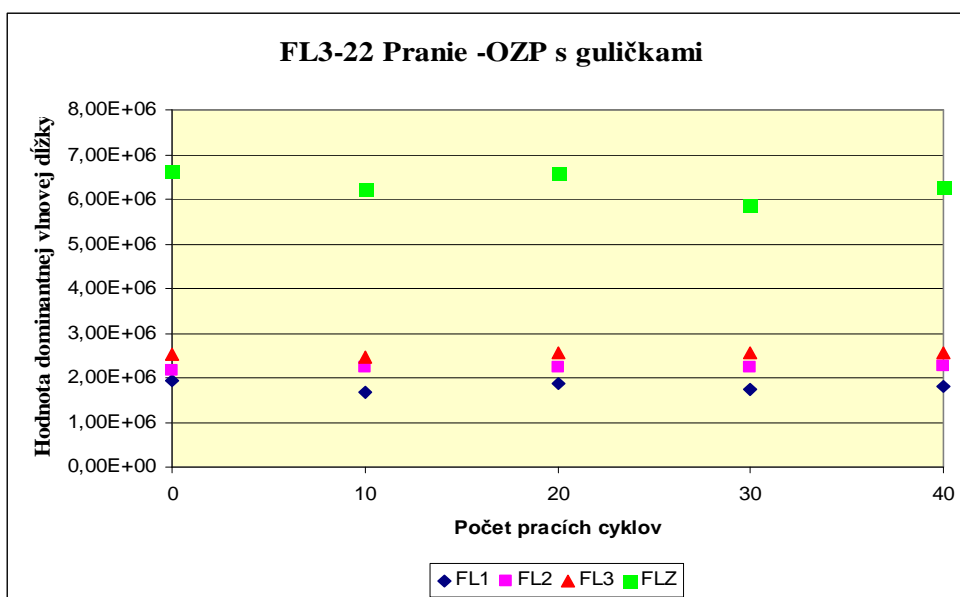


Graf číslo 4: Porovnanie vzoriek meraní na spektrofluorimetri po praní s guľičkami +OZP

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 4 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

Ako je viditeľné z grafu, mierny nárast fluorescence vykazujú vzorky FL2 a FL3. Hodnoty FL1 a FLz vzoriek striedavo kolíšu.

Hodnoty dominantných vlnových dĺžok vzoriek FLz, FL1, FL2 a FL3 výrazne nevybočujú. Vychýľujúce sa hodnoty sa dajú považovať za chybu merania.

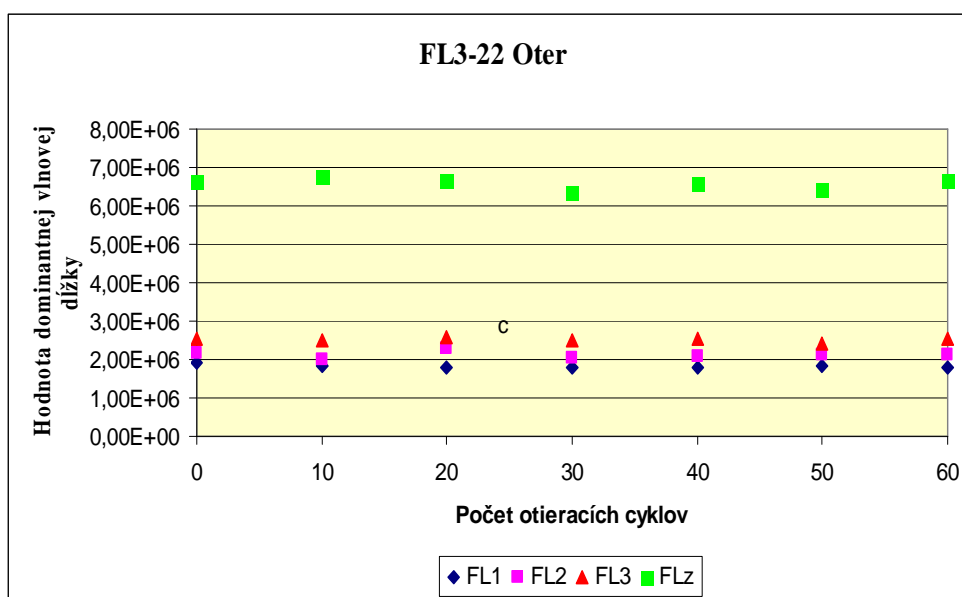


Graf číslo 5: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po praní s guľčkami –OZP

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 5 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

Dominantné hodnoty vzoriek mierne kolíšu.

Hodnoty dominantných vlnových dĺžok vzoriek FLz, FL1, FL2 a FL3 výrazne nevybočujú. Vychýľujúce sa hodnoty sa dajú považovať za chybu merania.



Graf číslo 6: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po skúške oterom

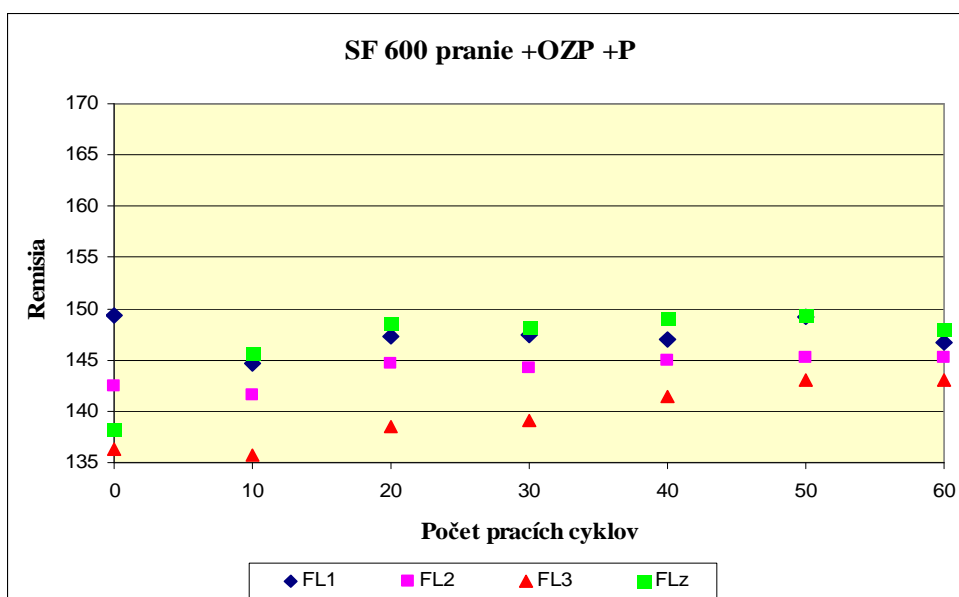
Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 6 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch oteru. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

Hodnoty dominantných vlnových dĺžok vzoriek FLz, FL1, FL2 a FL3 výrazne nevybočujú. Vychýľujúce sa hodnoty sa dajú považovať za chybu merania.

4.2. Spektrofotometer SF600

Ako bolo spomínané, spektrofotometerické meranie je ovplyvnené výhodami prístroja. Nereaguje len na fluorescenciu ako takú, ale hodnoty výsledkov sú súhrnom informácií o štruktúrnom povrchu materiálu.

Hodnota intenzity remisného maxima sa stanovovala vyhľadáním hodnôt na dominantnej vlnovej dĺžke, teda pre FL1, FL2, FL3 v oblasti 610 nm a pre FLz v oblasti 520 nm. Tieto hodnoty boli medzi sebou porovnávané podľa dosahovaných výšok v konkrétnom bode stanovených vlnových dĺžok 610 a 520 nm.

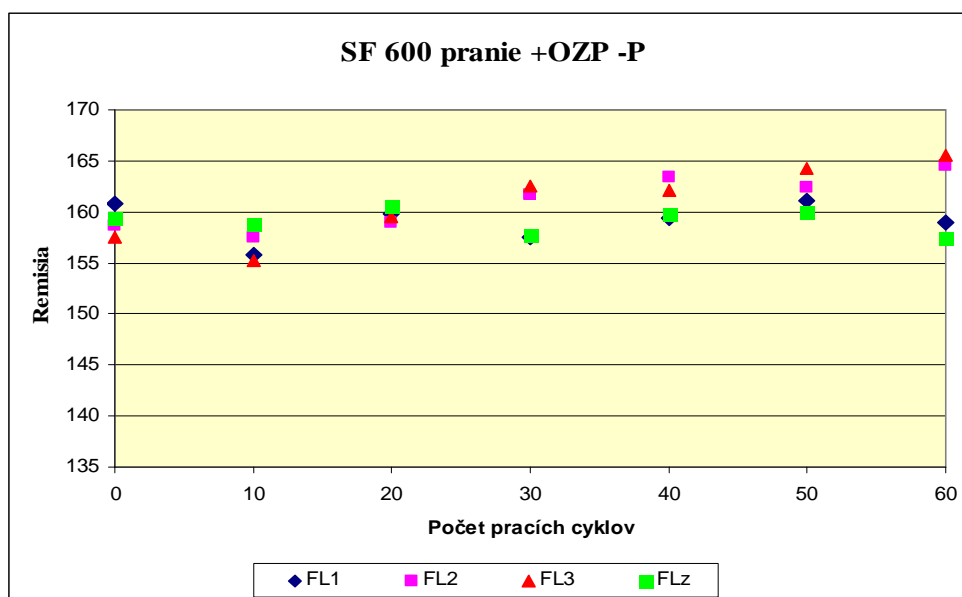


**Graf číslo 7: Porovnanie vzoriek meraní na spektrofotometri SF600 po praní +OZP
s podložkou +P**

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 7 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžke na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade vzoriek FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k miernemu nárastu remisie. V prípade vzoriek FL1 a FL2 je úroveň remisie viac-menej konštantná.

Všetky hodnoty ležia v intervaloch 135,7531 - 149,4202.



Graf číslo 8: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600

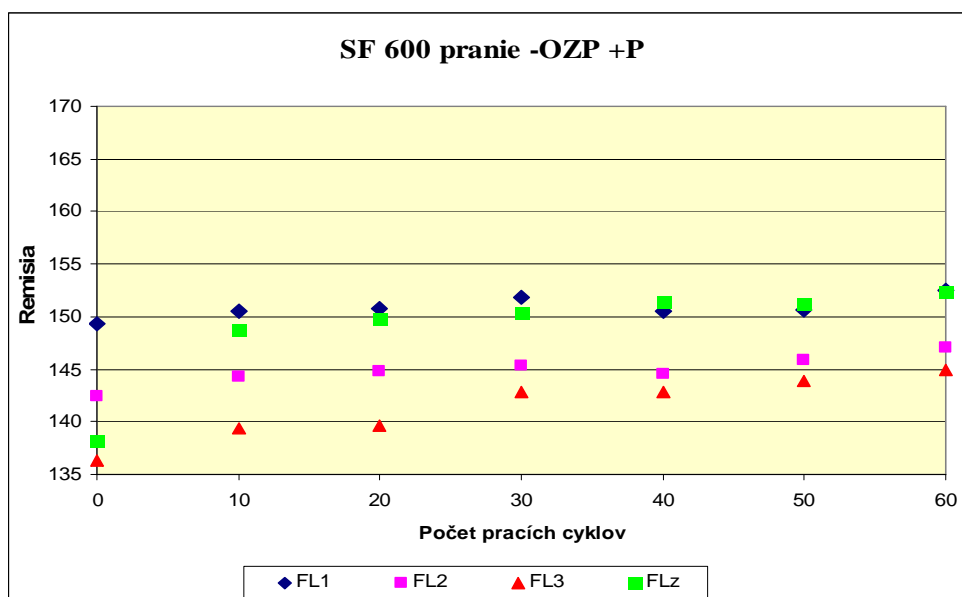
po praní +OZP bez podložky –P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 8 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžke na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade všetkých vzoriek dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k striedavému nárastu a poklesu remisie. FL2 a FL3 zaznamenáva po 10 cykloch nárast remisie.

Remisia kolíše s narastajúcim počtom cyklov. Jednotlivé hodnoty sa medzi sebou výrazne nelíšia. Vybočujúce hodnoty sa dajú označiť ako chyby merania.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 155,2908 - 164,5138.

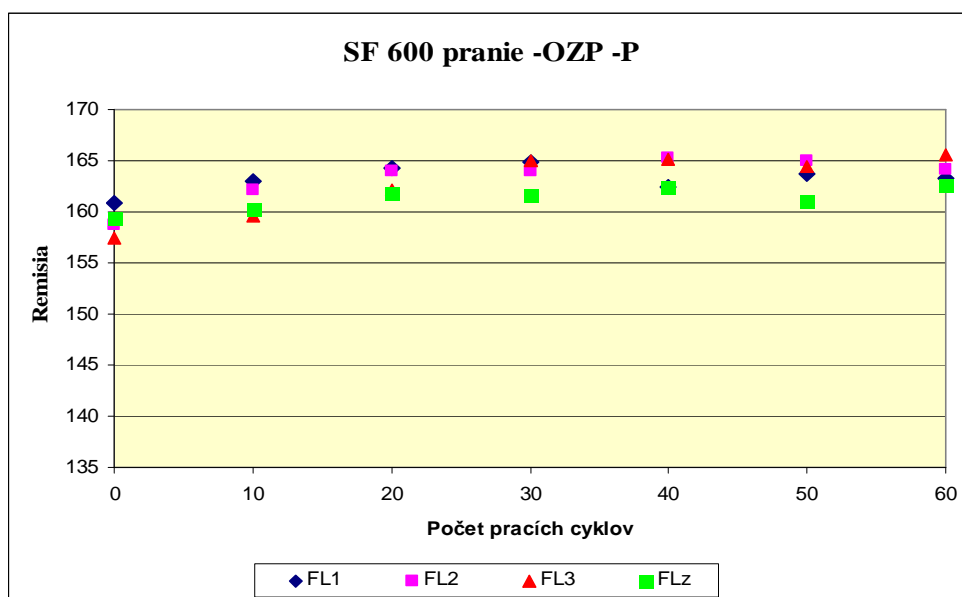


Graf číslo 9: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP +P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 9 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade vzoriek FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k nárastu remisie. V prípade vzorku FL1 je úroveň remisie konštantná.

Všetky hodnoty sa pohybujú intervale 136,3258 - 152,5382.

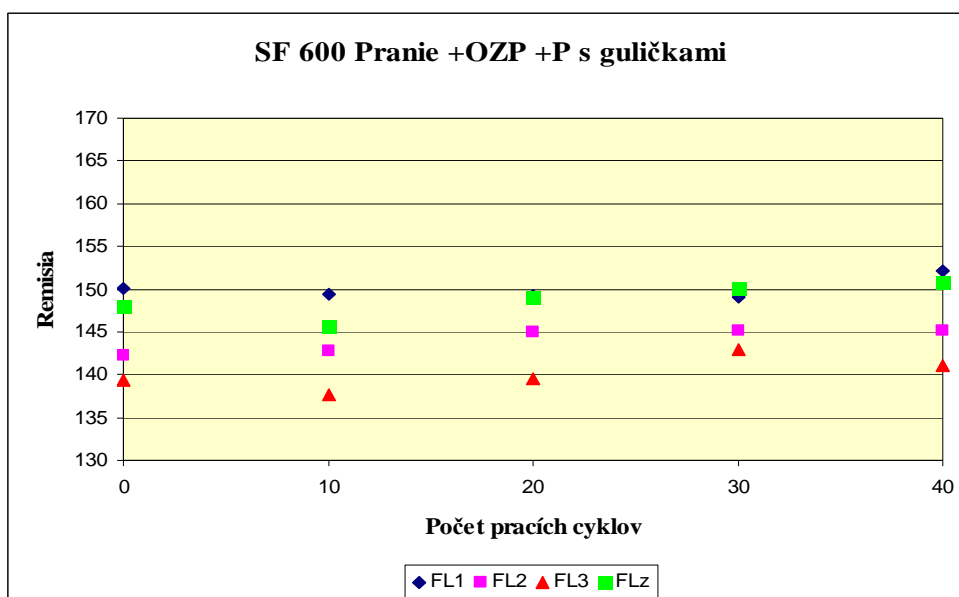


Graf číslo 10: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP -P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 10 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade všetkých vzoriek FL1, FL2 a FL3 dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k nárastu remisie. V prípade vzorku a FLz je úroveň remisie takmer konštantná.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 157,4657 - 165,2496

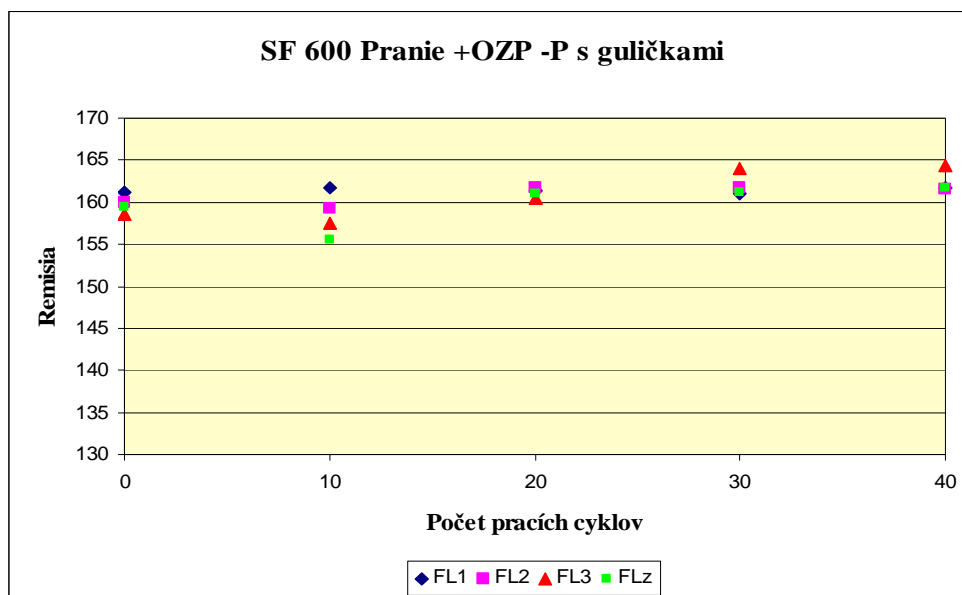


Graf číslo 11: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní s guľčkami +OZP +P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 11 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade všetkých vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k miernemu nárastu remisie.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 137,6627 - 152,0754

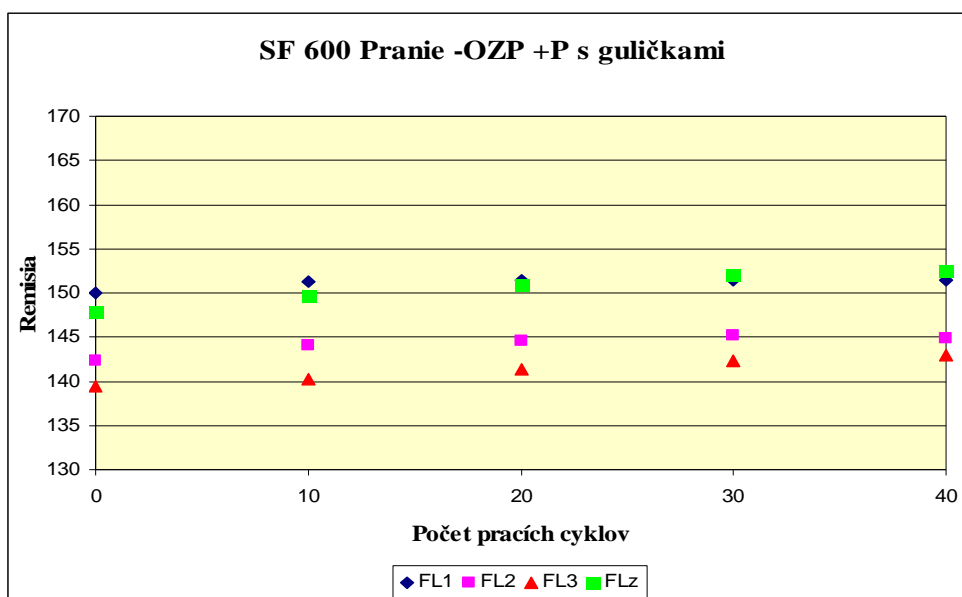


Graf číslo 12: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní +OZP –P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 12 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k miernemu nárastu remisie.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 155,5726 - 164,419

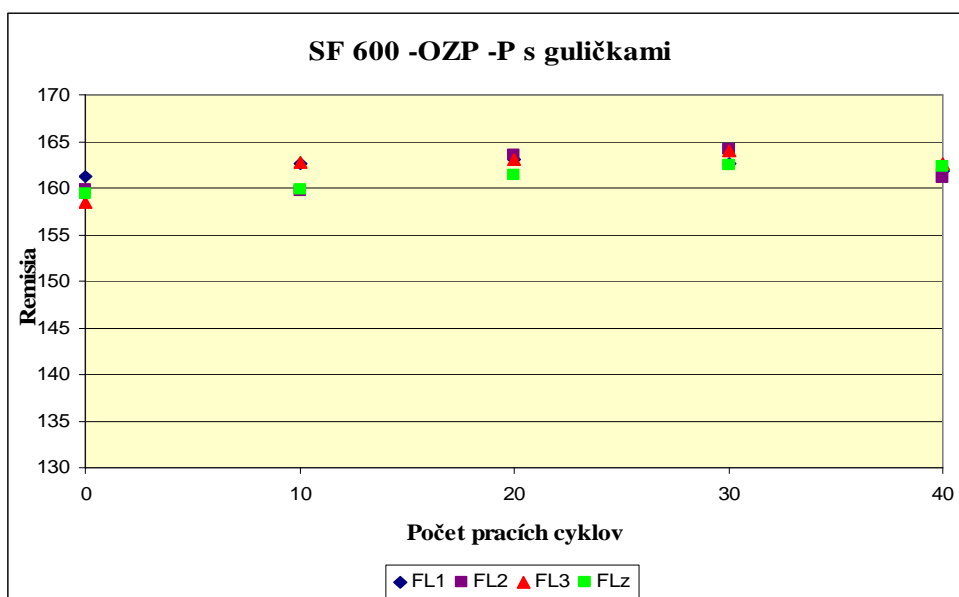


Graf číslo 13: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP +P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 13 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k miernemu nárastu remisie.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 139,3998 - 152,6012.

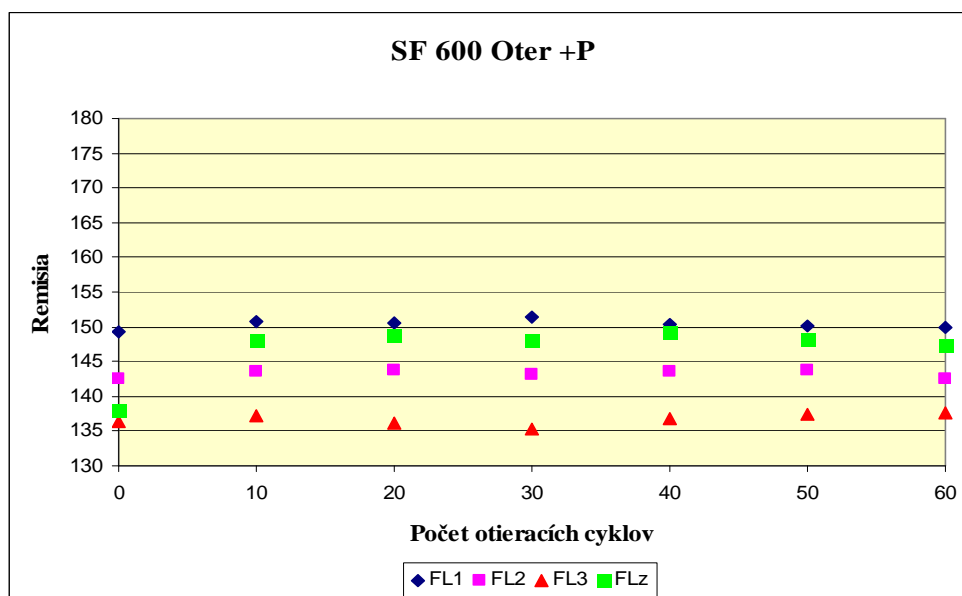


Graf číslo 14: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP –P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 14 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade všetkých vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom prácich cyklov k nárastu remisie.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 158,4989 - 163,9672

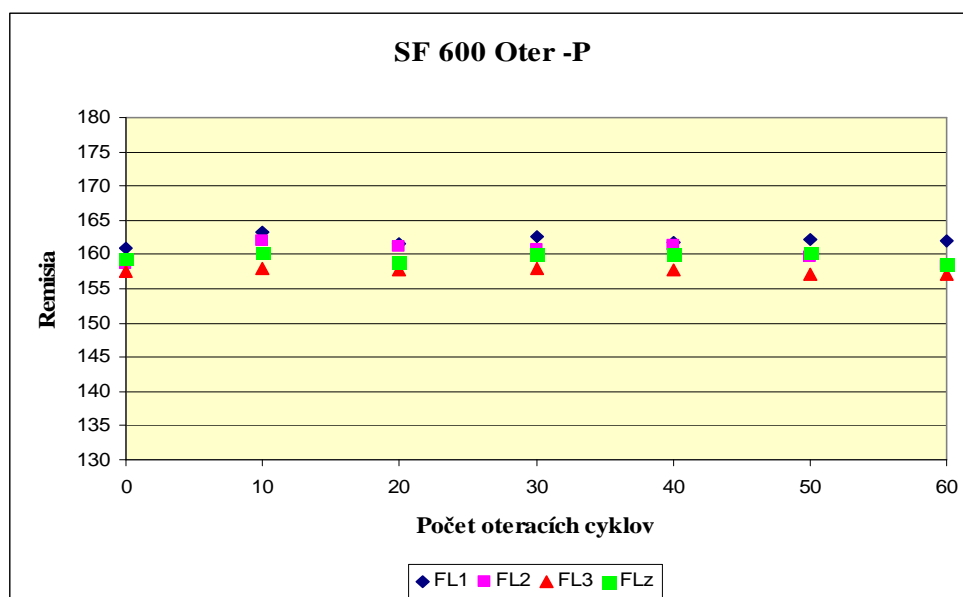


Graf číslo 15: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po skúške oterom +P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 15 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch oteru. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

V prípade všetkých vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz dochádza s narastajúcim počtom pracích cyklov k miernemu nárastu remisie.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 135,2087 - 151,4464



Graf číslo 16: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po skúške oterom –P

Na obrazovom vyjadrení grafu číslo 16 sú dekadicky odstupňované závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch oteru. Bod 0 na ose y je priradený základnej štandardnej vzorke, ktorá nebola nijako upravená. Narastajúci počet cyklov je nepriamoúmerný počtu vzoriek.

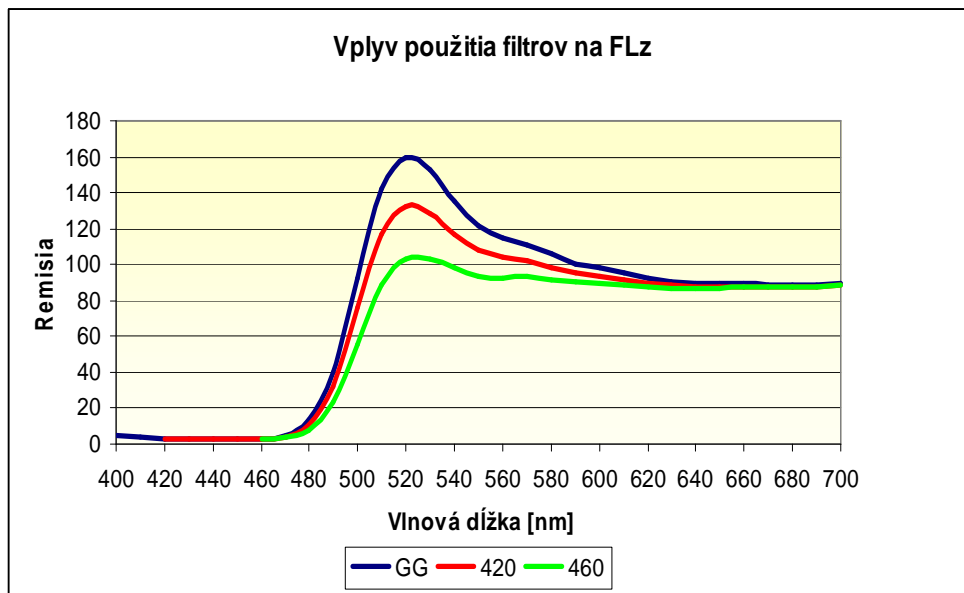
V prípade všetkých vzoriek FL1, FL2, FL3 a FLz je priebeh konštantný.

Všetky hodnoty sa pohybujú v intervale 157,1519 - 163,2315

4.3. Vplyv použitia filtrov

Najlepším napodobnením svetla D65 je svetlo xenónovej výbojky, z ktorého sa vhodným filtrom odstráni nadbytok UV - žiarenia. Použité filtre GG D65/10 0% UV a hranové filtre 420 a 460.

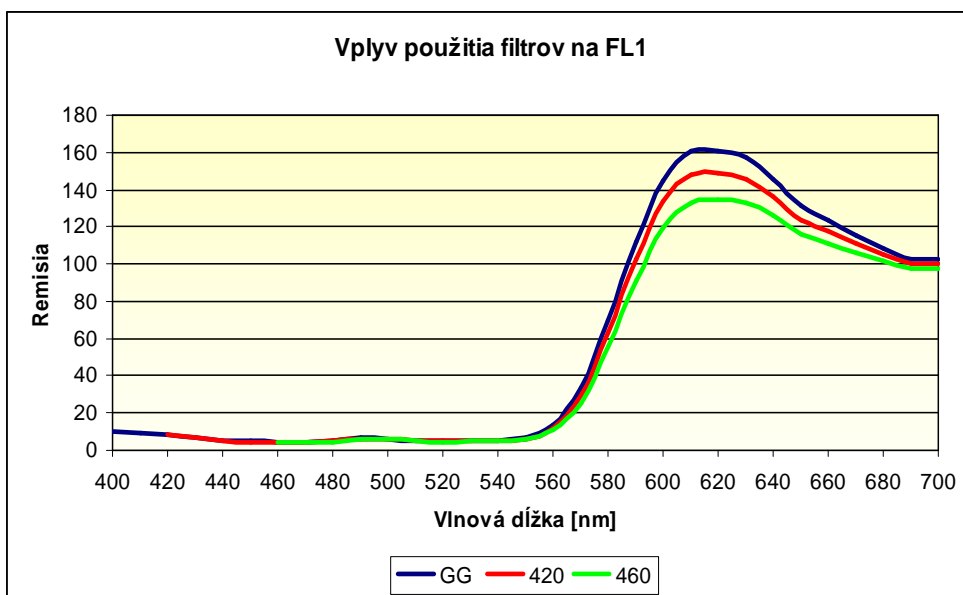
Vplyv použitia filtrov bol zmeraný na vybraných vzorkách FLz a FL1.



Graf číslo 17: Vplyv použitia filtrov na FLz

Graf číslo 17 znázorňuje závislosť remisie žiarenia na vlnovej dĺžke. Pre vzorku FLz boli použité tri typy filtrov a to pre Ganz-Grieserovu kalibráciu GG (D65) s nulovým podielom 0% UV žiarenia., 420 a 460. S použitím filtra GG (D65) vzorka FLz vykazovala najvyššie hodnoty remisie. Pri použití hranového filtra 420 zaznamenala krivka pokles. Najnižšie hodnoty nadobúda pri použití filtra 460.

Na vzorke FLz, s použitím GG (D65) filtra je fluorescenčný efekt najväčší. Použitím filtra hranového filtra 420 zaznamenáva nižšie hodnoty a pri použití filtra 460 je fluroescenčný efekt minimálny.



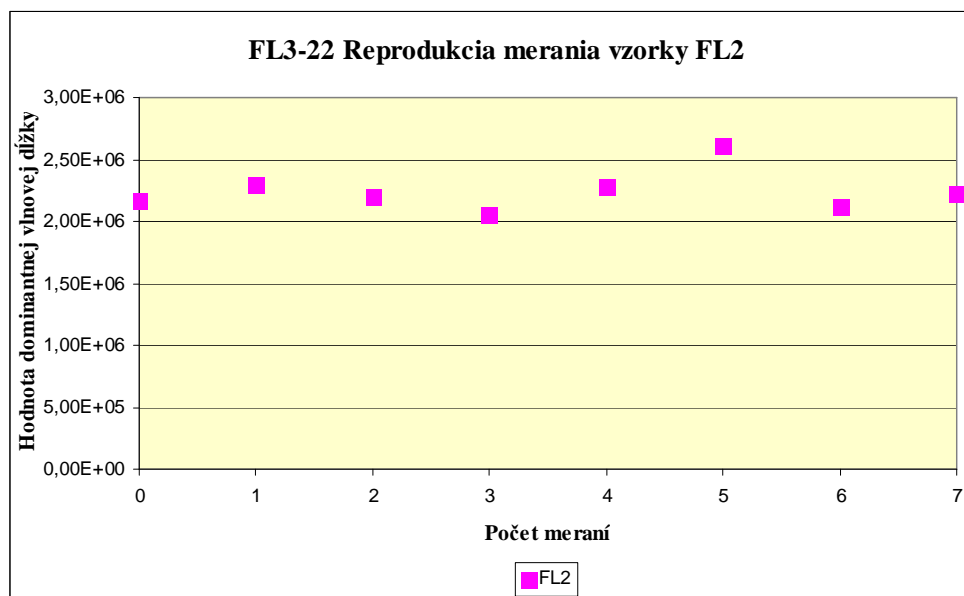
Graf číslo 18: Vplyv použitia filtrov na FL1

Graf číslo 18 znázorňuje závislosť remisie žiarenia na vlnovej dĺžke. Krivky vznikli na základe použitých filtrov ako v grafe číslo 17. Pre vzorku FL1 boli tiež použité tri typy filtrov a to pre Ganz-Grieserovu kalibráciu GG (D65), 420 a 460. S použitím filtra GG (D65) vzorka FL1 vykazovala najvyššie hodnoty remisie.

Na vzorke FLz, s použitím GG (D65) filtra je fluorescenčný efekt menší ako u vzorky FLz, ktorá je zobrazená na grafe číslo 17. Použitím filtra hranového filtra 420 zaznamenáva nižšie hodnoty a pri použití filtra 460 je fluorescenčný efekt minimálny.

4.4. Reprodukovenosť merania

Reprodukovenosť výsledkov meraní je tesnosť zhody medzi výsledkami merania tej istej meranej vzorky prevedených za zmenených podmienok, v tomto prípade iným miestom na pozorovanej textílii.



Graf 19 Reprodukcia merania vzorky s označením FL2

Doplňkom predchádzajúcich meraní je graf číslo 19, v ktorom sú vynesené hodnoty dominantných vlnových dĺžok na nijak neupravenom základnom materiáli. Pre toto meranie reprodukovenosti na spektrofotometri FL3-22 bol zvolený materiál oranžovej farby s označením FL2.

Vo výslednej závislosti hodnôt dominantnej vlnovej dĺžky na počte meraní bolo zhodnotené, že s výnimkou piateho merania, ktoré odpovedá hodnote $2,61 \times 10^6$, sa všetky hodnoty dominantných vlnových dĺžok pohybujú v intervale $2 - 2,5 \times 10^6$.

4.5. Štatistické porovnanie metodík merania

Boli porovnané výsledné hodnoty namerané na spektrofotometri FL3-22 a spektrofotometri SF600 +P a SF600 –P. Výsledkom porovnania bol korelačný koeficient, ktorý určuje mieru závislosti dat.

	FL3-22 a SF600 +P	FL3-22 a SF600 –P	SF600 +P a SF600 –P
DATA SPOLU	0,2123	-0,246	0,371
Pranie	0,212	-0,245	0,289
Pranie s guľčkami	0,336	-0,248	0,211
Oter	0,20	-0,26	0,795

Tabuľka č.3 Štatistické porovnanie výsledkov merania pre FL1, FL2, FL3, FLz

Pri porovnaní súhrnných výsledkov medzi tromi spôsobmi merania vychádza slabo priama závislosť. Výnimku tvorí porovnanie oteru medzi meraním na SF600 +P a SF600 –P, kde závislosť je silne priama. Ostatné porovnania sú buď priamo alebo nepriamo slabo závislé.

	FL3-22 a SF600 +P	FL3-22 a SF600 –P	SF600 +P a SF600 –P
DATA SPOLU	-0,823	-0,156	0,494
Pranie	-0,731	0,035	0,391
Pranie s guľčkami	-0,901	-0,025	0,318
Oter	0,119	-0,21	0,795

Tabuľka č.4 Štatistické porovnanie výsledkov merania pre FL1, FL2, FL3

Pri vylúčení výsledkov merania skupiny FLz je pre meranie FL3-22 a SF600 +P pre spoločné data, pranie a pranie s guľčkami silná nepriama závislosť. Porovnanie oteru medzi meraním na SF600 +P a SF600 –P, vykazuje silnú priamu závislosť. Ostatné porovnania sú buď priamo alebo nepriamo slabo závislé.

5. Zhodnotenie výsledkov merania

Podrobný popis prípravy vzoriek je popísaný na stranách číslo 39 – 41. Metodiky jednotlivých meraní na stranách číslo 42 – 46.

Účelom testov na vzorkách, ktorých príprava je popísaná v kapitole 2.2. bola simulácia užívania materiálov v praxi. Po prevedení testov boli vyhodnocované charakteristiky na prístrojoch spektrofluorometer FluoroLog3-22 a spektrofotometer SF600.

5.1. Fluorimeter FL3-22

Na základe predchádzajúcich výsledkov bolo zistené, že pri prácach a otieracích testoch sa fluorescenčný efekt výrazne nezmenil.

To mohlo byť spôsobené napr.:

- výkyvmi fluorescencie dané variabilitou toto istého miesta
- nespoľahlivou funkčnosťou programu
- prístrojom neidentifikovanou vlastnosťou povrchu
- vyhodnocovaním fluorescenčnej charakteristiky

Z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch prania a oteru na grafoch číslo 2 – 6 je viditeľné, že výsledky medzi jednotlivými vzorkami aj medzi jednotlivými testami sa takmer nelíšia.

Pri porovnaní skupiny prania bez guľčiek so skupinou prania s guľčkami sú rozdiely viditeľnejšie.

Pri skúške oterom je pokles fluorescenčného efektu výraznejší hlavne na vzorke FLz, ktorého hodnoty sa v porovnaní s oranžovými odtieňmi vychýľujú viac.

Príčinou takto sa pohybujúcich výsledkov mohlo byť niekoľko aspektov. Napríklad, že jednotlivé rozdiely fluorescencie boli dané variabilitou toho istého miesta. Ďalšou domnienkou bolo, že materiály neboli pred začiatkom merania dokonale vyprané. To

spôsobilo, že pri testoch praním sa najprv vyprali nečistoty a až potom sa začal ukazovať čisto chemický pigment.

Vybočujúce hodnoty nie sú významné a dajú sa označiť ako chyby merania.

5.2. Spektrofotometer SF600

Z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania a otere na grafoch číslo 7, 9, 11, 13, 15 je viditeľné, že hodnoty, ktoré boli namerané s reflexnou podložkou sa pohybujú v oblasti s nižšími remisiami a vykazujú menšie kolísanie medzi hodnotami.

Z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania a otere na grafoch číslo 8, 10, 12, 14, 16 je viditeľné, že hodnoty, ktoré boli namerané bez reflexnej podložky sa pohybujú v oblasti s vyššími remisiami a vykazujú väčšie kolísanie medzi hodnotami.

Výsledky zo spektrofotometra sú súhrnnými informáciami o štruktúre povrchu. Pri meraní identifikuje jeho vlastnosti ako sú odraz povrchu materiálu, lesk, štruktúra, atď.

Rozbor vzoriek v kap. číslo 2.1. Rozbor textílií dokázal, že každý materiál má inú plošnú mernú hmotnosť, iný počet nití v osnove a v útku dostavy. Tieto skutočnosti sa takisto podieľajú na výsledných hodnotách.

Vyhodnotenie meraní dokázalo, že hodnoty, ktoré boli namerané s podložkou sú stabilnejšie, nekolíšu vo veľkom rozmedzí hodnôt maxima.

Vybočujúce hodnoty nie sú významné a dajú sa označiť ako chyby merania.

5.3. Vplyv filtrov

Na grafe číslo 17 pre vzorku FLz je znázornená závislosť remisie žiarenia na vlnovej dĺžke. Na grafe číslo 18 pre vzorku FL1 je znázornená závislosť remisie žiarenia na vlnovej dĺžke. Pre vzorky FLz a FL1 boli použité tri typy filtrov a to GG (D65), 420 a 460.

S použitím filtra GG (D65) vzorka FLz vykazovala najvyššie hodnoty fluorescencie. Použitím filtra hranového filtra 420 zaznamenávala fluorescencia svoj pokles a pri použití filtra 460 je flurorescenčný efekt minimálny.

Na vzorke FL1, s použitím GG (D65) filtra je fluorescenčný efekt oproti FLz menší. Použitím filtra hranového filtra 420 zaznamenáva ešte nižšie hodnoty a pri použití filtra 460 je fluorescenčný efekt minimálny.

Je to spôsobené tým, že podiel UV žiarenia je regulovaný vlnovou dĺžkou.

5.4. Reprodukovateľnosť

Vo výslednej závislosti hodnôt dominantnej vlnovej dĺžky na počte meraní bolo zhodnotené, že s výnimkou piateho merania, ktoré odpovedá hodnote $2,61 \times 10^6$ sa všetky hodnoty dominantných vlnových dĺžok pohybujú v intervale $2 - 2,5 \times 10^6$. Vybočujúce meranie sa dá považovať za chybu merania.

Reprodukovateľnosť bola potvrdená.

5.5. Štatistické porovnanie metodík merania

Pri porovnaní súhrnných výsledkov medzi tromi spôsobmi merania vychádza slabo priama závislosť. Preto bola vylúčená skupina FLz a výsledkom bola nepriamo silná závislosť.

Najviac závisle je skupina dát meraní na FL3-22 a SF600 +P pri vylúčení skupiny FLz.

Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo porovnanie súčasných noriem pre fluorescenčné materiály vo vybraných užitkových vlastnostiach a to v prani a v otere na vybraných typoch textilných materiálov. Druhým cieľom bolo porovnanie metodík merania týchto materiálov na odporučených prístrojoch.

Diplomová práca bola vyčlenená do dvoch hlavných častí.

V prvej časti je spracovaný doterajší prehľad poznatkov z oblasti fluorescenčnej spektrofotometrie, spôsoboch merania a popis princípov na akom prístroji na meranie fluorimetrie pracujú. Pre splnenie daných cieľov práce bol potrebný aj prehľad o fluorescenčných materiáloch a hodnotení ich stalostných vlastností. Teoretickú časť uzatvára zmienka o využití týchto materiálov v praxi.

Druhá časť nazvaná Experimentálna časť v úvode popisuje rozbor výsledkov použitých materiálov a postup jednotlivých stalostných testovacích skúšok a prístrojov.

Popis metodiky a zhodnotenie výsledkov merania je rozdelený do dvoch samostatných kapitol.

Princíp spektrofluorimeteru FluoroLog3-22 popisuje kap. 3.2. a 4.1. Výsledky merania sú viditeľné z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt dominantných vlnových dĺžok na cykloch prania a oteru na grafoch číslo 2 – 6 v kap. 5.1.

Princíp spektrofotometeru SF600 popisuje kap. 3.3. a 4.2.

Výsledky testov pri meraní s reflexnou podložkou sú viditeľné z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania a oteru na grafoch č. 7, 9, 11, 13, 15.

Výsledky testov pri meraní bez reflexnej podložky sú viditeľné z obrazového vyjadrenia závislosti hodnôt intenzity remisie v bode dominantnej vlnovej dĺžky na cykloch prania a oteru na grafoch č. 8, 10, 12, 14, 16.

Doplňujúcimi meraniami boli reprodukovateľnosť merania, vplyv filtrov na výsledky merania a štatistické porovnanie metodík merania. Výsledky testov potvrdili reprodukovateľnosť merania. Graf č. 17 pre FLz a graf č. 18 pre FL1 v kap. 5.3. dokazuje, že vplyv filtrov je významný.

Na základe súhrnného vyhodnotenia meraní je možné povedať, že vplyvy úžitkových vlastností v praní a v otere na fluorescenciu materiálu sú nesignifikantné. Vybočujúce hodnoty nie sú významné a dajú sa označiť ako chyby merania. V praktickom využití to znamená, že fluorescenčné materiály majú vynikajúce stálostné vlastnosti v praní a v otere. Je možné, že pokles fluorescencie v praní spôsobujú nedostatočne vyprané nečistoty, ktoré na materiály ostávajú.

Porovnanie metodík merania prístrojov spektrofotometeru FluoroLog3-22 a spektrofotometeru SF600 je možný, ale iba za určitej podmienky. Tou je, že vyhodnocovanie musím prebiehať iba s použitím reflexnej podložky, ktorej odraz je menší ako 4 %.

Dôvodom odlišnosti dát je okrem rozdielného spôsobu akým merajú jednotlivé prístroje aj ich zdroj osvetlenia.

Ďalšia štúdia by sa mohla zamerať na porovnanie fluorescenčných materiálov s odlišnými farbami pri spektrofotometrickom vyhodnocovaní na odlišné hranové filtre. V tomto prípade by pre materiály, ktoré absorbujú svetlo v oblasti červeného žiarenia, bolo vhodné použiť hranolové filtre pre oblasť od 500 nm.

Zoznam použitej literatúry

- [1] http://www.quark.sk/archiv_data.php?month=09&year=2006&num=5
- [2] <http://www1.lf1.cuni.cz/~zfsar/fluorescence/Default.htm>
- [3] A. Sharma, S. G. Schulman, Introduction to Fluorescence Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999).
- [4] P. Pekárková, Studium luminiscenčných vlastností peptidů, proteinů aminokyselin, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Bakalářská práce (2005).
- [5] O. Peš, Studium fluorescenčních barviv pro aplikace v kapilární elektroforéze s LIF detekcí, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Bakalářská práce (2004).
- [6] D. Harvey, Modern Analytical Chemistry, Quebecor Printing Book Group, Kingsport (2000).
- [7] <http://orion.chemi.muni.cz> (5/2006).
- [8] Fluorescence seznore and biosensors, CRC Tailor – Francis, 2006
- [9] <http://bart.chemi.muni.cz/courses/1a2.pdf>
- [9] <http://www.vscht.cz/anl/lach2/FLUORO.pdf>
- [10] <http://www.perkinelmer.com/default.htm>
- [11] <http://www.gnj.cz/projekt1/facilitace/prace/4.prezentace>
- [12] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20080317/5.Mikroskopie%20II.pdf>
- [13] <http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/dokumenty/btt/BTT-I-2005.doc>
- [14] <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/a/b.html>
- [15] Kryštůfek, J., Machaňová, D., Odvárka, J., Prášil, M.: Technologie zušlechťování. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2002. ISBN 80-7083-560-5
- [16] Vik M.: Základy měření barevnosti I. díl; TUL Liberec 1995

Zoznam tabuliek

Tabuľka č.1 Materiály pre skúšku stálofarebnosti v praní.....	43
Tabuľka č.2 Rozdelenie meraní pre spektrofotometer SF600	48
Tabuľka č.3 Štatistické porovnanie výsledkov merania pre FL1, FL2, FL3, FLz.....	69
Tabuľka č.4 Štatistické porovnanie výsledkov merania pre FL1, FL2, FL3	69

Zoznam obrázkov

Obrázok č.1 Jablonského diagram energetických prechodov pri vzniku fotoluminiscencie.....	14
Obrázok č.2 Princíp Stokesovho posunu	16
Obrázok č. 3 Ukážka absorpčného, fluorescenčného a fosforescenčného spektra [7] ...	17
Obrázok č. 4 Solvatácia fluorofóru pri absorpcii a emisii v roztokoch	18
Obrázok 5 Základná bloková schéma fluorimetru.....	23
Obrázok 6 Princíp monochromátoru [10]	24
Obrázok 7 Príklad spektrofluorimetru firmy PerkinElmer, Inc. [10]	25
Obrázok 8 Princíp spektrofotometru.....	26
Obrázok 9 Ukážka spektrofotometra Color i7 firmy X-Rite [11].....	27
Obrázok 10 Príklady chemického zloženia fluorescenčných farbív [12]	29
Obrázok 11 kumarinový fluorofór.....	30
Obrázok 12 Princíp funkcie Rhodonolovej zelene	31
Obrázok 13 Deriváty fluoresceínu a rhodaminu s emisiou 500-540 nm	31
Obrázok 14 Farbivá s emisiou červeného svetla	31
Obrázok 15 Farbivá s emisiou modrého svetla.....	32
Obrázok 16 Zosieťovacie činidlá.....	33
Obrázok 17 Remisné krivky rôzne upravenej textílie [11].....	34
Obrázok 18 Príklady využitia fluorescenčných materiálov	36
Obrázok 19 Príklady využitia fluorescenčných materiálov	37
Obrázok 20 Vzorka materiálu FLz.....	39
Obrázok 21 Vzorka materiálu FL1	39
Obrázok 22 Vzorka materiálu FL2	40
Obrázok 23 Vzorka materiálu FL3	40
Obrázok 24 Prístroj na skúšanie oteru textílií.....	41
Obrázok 25 Pracie zariadenie Ahiba Nuance Eco	43
Obrázok 26 FluoroLog FL3-22 firmy Horiba Jobin Yvon	44
Obrázok 27 Usporiadanie prístroja FluoroLog3-22.....	45
Obrázok 28 Podmienky osvetľovania a pozorovania [16]	47
Obrázok 29 Spektrofotometer SF 600 firmy DataColor DT	47

Zoznam grafov

Graf číslo 1: Porovnanie remisie v závislosti na vlnovej dĺžke zmeranej na spektrofluorimetri FL3-22	50
Graf číslo 2: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po praní +OZP	51
Graf číslo 3: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po praní –OZP	52
Graf číslo 4: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po praní s guľčkami +OZP.....	53
Graf číslo 5: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po praní s guľčkami – OZP	54
Graf číslo 6: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofluorimetri po skúške oterom...	55
Graf číslo 7: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní +OZP	56
Graf číslo 8: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600	57
Graf číslo 9: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP +P	58
Graf číslo 10: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP – P	59
Graf číslo 11: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní s	60
Graf číslo 12: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní +OZP –P	61
Graf číslo 13: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP +P	62
Graf číslo 14: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po praní -OZP – P	63
Graf číslo 15: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po skúške oterom +P.....	64
Graf číslo 16: Porovnanie vzoriek meraním na spektrofotometri SF600 po skúške oterom –P	65
Graf číslo 17: Vplyv použitia filtrov na FLz	66
Graf číslo 18: Vplyv použitia filtrov na FL1	67
Graf 19 Reprodukcia merania vzorky s označením FL2	68

Zoznam príloh